

Elektrischer Transport in mikrokristallinem Silizium

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt

von

Dietmar Ruff

aus Haßfurt

Marburg/Lahn 1999

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 11.06.1999

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Fuhs
Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Ackermann

Tag der Disputation: 21.06.1999

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG

1	EINLEITUNG	1
2	PROBENPRÄPARATION.....	4
3	MEßMETHODEN	10
3.1	STRUKTURELLE CHARAKTERISIERUNG.....	10
3.2	OPTISCHE SPEKTROSKOPIE	13
3.3	TRANSPORTUNTERSUCHUNGEN.....	18
4	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	26
4.1	STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN	26
4.2	OPTISCHE EIGENSCHAFTEN	34
4.3	TRANSPORTEIGENSCHAFTEN	39
4.3.1	<i>Dunkelleitfähigkeit.....</i>	<i>39</i>
4.3.2	<i>Hall-Beweglichkeit und effektive Ladungsträgerdichte</i>	<i>46</i>
4.3.3	<i>Thermokraft.....</i>	<i>50</i>
4.3.4	<i>Photoleitfähigkeit und optische Tilgung</i>	<i>55</i>
4.3.5	<i>Photo-Hall-Effekt.....</i>	<i>62</i>
5	DISKUSSION	64
5.1	PERKOLATION IN EINEM ZWEIFHASSEN-SYSTEM	65
5.2	THERMIONISCHE EMISSION ÜBER POTENTIALBARRIEREN.....	70
5.2.1	<i>Das Seto-Modell.....</i>	<i>70</i>
5.2.2	<i>Transport über Barrieren in $\mu\text{c-Si:H}$.....</i>	<i>74</i>
5.2.3	<i>Alternative Mechanismen für einen barrierenlimitierten Transport.....</i>	<i>78</i>
5.3	LADUNGSTRANSPORT BEI POTENTIALFLUKTUATIONEN	82
5.3.1	<i>Transport in $\alpha\text{-Si:H}$.....</i>	<i>82</i>
5.3.2	<i>Potentialfluktuationen in $\mu\text{c-Si:H}$.....</i>	<i>85</i>
	LITERATURVERZEICHNIS	90

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zum elektrischen Transport in undotiertem und schwach dotiertem $\mu\text{c-Si:H}$ durchgeführt. Dazu wurden Filme in einem PECVD-Reaktor aus Silan mit starker Wasserstoffverdünnung hergestellt. Strukturelle Untersuchungen zeigen ein kolumnares Wachstum des Materials. Im Innern der Kolumnen befinden sich die Kristallite mit den sie umgebenden Korngrenzen. Die mittlere Größe der Kristallite beträgt etwa 10 nm, während der mittlere Durchmesser der Kolumnen etwa 100nm beträgt.

Zur Untersuchung des Transports wurden temperaturabhängige Messungen von Dunkel- und Photoleitfähigkeit, des Hall-Effekts und der Thermokraft durchgeführt. Um den Einfluß struktureller Eigenschaften auf den Transport zu studieren wurde eine Serie undotierter Filme mit unterschiedlichem kristallinen Gehalt untersucht. Der Einfluß der Lage des Fermi-Niveaus auf den Transportpfad in $\mu\text{c-Si:H}$ wurde in einer zweiten Serie schwach dotierter Filme betrachtet. Zur Analyse der temperaturabhängigen Ergebnisse wurden zwei Transportmodelle für inhomogene Halbleiter herangezogen.

Das erste Modell basiert auf der Annahme, daß der Ladungstransport durch thermionische Emission über Potentialbarrieren erfolgt, die durch geladene Defekte an inneren Grenzflächen entstehen. Dieses Modell erklärt das experimentell gefundene aktivierte Verhalten der Hall-Beweglichkeit. μ_H gemäß $\mu_H = \mu_0 \cdot \exp(-E_H / kT)$. Die Höhe der Aktivierungsenergie E_H legt nahe, daß Potentialbarrieren an den Kolumnengrenzen, nicht aber an den Kristallitgrenzen existieren. Aus dem Vorfaktor μ_0 ergibt sich jedoch ein wesentlich geringerer Abstand der Barrieren. Die Abnahme von E_H im Photo-Hall-Effekt zeigt, daß durch Belichtung von $\mu\text{c-Si:H}$ die internen Potentialbarrieren reduziert werden.

Beim zweiten Modell wird angenommen, daß der Ladungstransport durch Potentialfluktuationen bestimmt wird, die durch eine inhomogene räumliche Verteilung von geladenen Zentren entstehen. In diesem Modell wird ebenfalls die aktivierte Hall-Beweglichkeit sowie die gefundene Temperaturabhängigkeit der Q-Größe, einer Kombination aus Leitfähigkeits- und Thermokraftdaten, richtig beschrieben. Die Höhe der Potentialfluktuationen legt eine räumlich stark inhomogene Verteilung der geladenen Zentren nahe. Man findet eine starke, annähernd lineare Verschiebung des Fermi-Niveaus zur Bandmitte mit steigender Temperatur, die die Unabhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur erklärt.

Bei der quantitativen Auswertung der Ergebnisse im Fluktuationenmodell ergeben sich weniger Probleme als beim Barrierenmodell, so daß das erstere zur Beschreibung des Transports in $\mu\text{c-Si:H}$ vorzuziehen ist.

1 Einleitung

Es hat sich gezeigt, daß mikrokristallines Silizium ein wichtiges Material zur Herstellung stabiler, effizienter und billiger Halbleiterbauelemente, wie beispielsweise Solarzellen, Wellenleiter oder Dünnschichttransistoren, ist. Gerade die Möglichkeit mikrokristallines Silizium in einem PECVD-Prozeß großflächig und bei niedrigen Temperaturen abscheiden zu können, ist ein Vorteil bei kostensensitiven Anwendungen. Diese Dünnschichttechnologie ist in der Halbleiterindustrie besonders durch die langjährigen und vielfältigen Anwendungen von amorphem Silizium (a-Si:H) etabliert. Im Vergleich zum amorphen Silizium weist $\mu\text{c-Si:H}$ eine größere Dotiereffizienz [Mat83], sowie eine höhere Leitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit auf [Kan91]. Diese Eigenschaften machen das Material interessant für die p- und n-Schicht in pin-Solarzellen. Durch die im Vergleich zu a-Si:H erhöhte Absorption im Infrarotbereich sowie die nicht vorhandene Lichtalterung ist mikrokristallines Silizium auch ein Kandidat als absorbierende i-Schicht. In Diskussion ist insbesondere die Verwendung solcher mikrokristalliner Zellen in Tandemsolarzellen mit einer a-Si:H-Zelle [Mei97].

Mikrokristallines Silizium ist eine Modifikation des Siliziums, die als dünne Schicht abgeschieden wird. Es enthält kleine kristalline Bereiche, die je nach Abscheidemethode in der Größenordnung von 3nm [Sar82] bis 33nm [Hap95] liegen. Diese Kristallite sind durch Korngrenzen und eventuell vorhandene amorphe Bereiche voneinander getrennt. Aufgrund der geringen Größe der Kristallite wird dieses Material mikrokristallin (μc), manchmal auch nanokristallin (nc) genannt, um es vom polykristallinen Silizium (poly-Si) zu unterscheiden. Bei der Herstellung aus wasserstoffhaltigen Silanverbindungen wird auch Wasserstoff im Bereich einiger Atomprozent in den Film eingebaut, so daß sich für dieses Material in Anlehnung an die Nomenklatur beim amorphen Silizium die Abkürzung $\mu\text{c-Si:H}$ durchgesetzt hat.

Trotz langjähriger Forschung auf dem Gebiet des $\mu\text{c-Si:H}$ ist der Mechanismus des Ladungstransports in diesem Material bis heute noch weitgehend unverstanden. Willeke et al. [Wil82] haben Dunkelleitfähigkeit und Hall-Beweglichkeit von hoch dotierten $\mu\text{c-Si:H}$ untersucht und zur Erklärung ihrer Ergebnisse das „Grain-Boundary Trapping“-Modell, das von Seto 1975 für polykristallines Silizium entwickelt wurde [Set75], verwendet. Dabei wird angenommen, daß durch den Einfang von Ladungsträgern an den Korngrenzen Potentialbarrieren entstehen, die den Transport zwischen den Kristalliten behindern. Der Transport erfolgt in diesem Modell durch thermionische Emission über die Potentialbarrieren.

Anders als im poly-Si kann im $\mu\text{c-Si:H}$ durch geeignete Herstellung und aufgrund der kleinen Kristallitgröße ein beträchtlicher Volumenanteil von amorphen Bereichen vorliegen. Da Leitfähigkeit und Hall-Effekt in einem Zwei-Phasen Modell (Kristallite und Korngrenzen) erklärt werden konnten, wurde angenommen, daß diese Größen allein durch die kristalline Phase bestimmt werden [Wil82]. Lucovsky und Overhof [Luc93b] andererseits haben aus dem Meyer-Neldel Verhalten der Dunkelleitfähigkeit den Schluß gezogen, daß die Transporteigenschaften zumindest bei hohen Temperaturen durch die amorphen Bereiche bestimmt werden. Modellrechnungen [Ove98] haben gezeigt, daß die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom kristallinen Gehalt durch einen Perkulationsprozeß verstanden werden kann. Auch die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit hoch dotierter $\mu\text{c-Si:H}$ -Filme konnte in dieser Arbeit durch die Annahme von Barrieren an einem Teil der Korngrenzen beschrieben werden.

Fast alle Untersuchungen zum Transport in $\mu\text{c-Si:H}$ beschränken sich auf hoch dotiertes Material. Das hat einerseits, wegen der schwierigen Messungen an hochohmigen Proben, experimentelle Gründe, andererseits kann man so die statistische Verschiebung des Fermi-Niveaus bei der Auswertung vernachlässigen [Ove98]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, Messungen der elektrischen Transporteigenschaften Leitfähigkeit, Hall-Beweglichkeit und Thermokraft an undotiertem und schwach dotiertem $\mu\text{c-Si:H}$ durchzuführen und die Ergebnisse im Rahmen der bekannten Modellvorstellungen für inhomogene Materialien zu diskutieren.

Die in unterschiedlichen Systemen und mit unterschiedlichen Abscheideparametern hergestellten Filme unterscheiden sich sowohl in ihrer Struktur als auch in den elektrischen Eigenschaften [Vep81, Tsa89, Hap95]. Es ist deshalb wünschenswert, Zusammenhänge zwischen den strukturellen Parametern einerseits und den daraus resultierenden optischen und elektrischen Eigenschaften andererseits zu ermitteln. Als wichtigste Strukturparameter von $\mu\text{c-Si:H}$ gelten die mittlere Kristallitgröße δ und der kristalline Volumenanteil χ_c . Der letztere kann durch Variation der Wasserstoffverdünnung bei der Deposition geändert werden. Eine solche Probenserie ist in der vorliegenden Arbeit hergestellt und untersucht worden.

Nominell undotiertes mikrokristallines Silizium weist in der Regel ein relativ stark n-leitendes Verhalten auf. Diese vorhandene n-Leitung kann aber durch eine schwache Gegendotierung mit Bor kompensiert werden [Flü95]. Um auch solch ein intrinsisches Material zu charakterisieren, ist in dieser Arbeit eine zweite Serie von Proben mit schwacher variierender Dotierung untersucht worden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

In Kapitel 2 wird das zur Probenherstellung verwendete PECVD-Verfahren skizziert und die Herstellungsbedingungen für die in dieser Arbeit untersuchten Proben erläutert.

Kapitel 3 gibt einen Überblick über die Meßmethoden, mit denen die strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften der Proben ermittelt wurden.

Danach werden im Kapitel 4 die gewonnenen Meßergebnisse vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf den elektrischen Transporteigenschaften liegt.

In der abschließenden Diskussion (Kapitel 5) werden zunächst die gängigen Modelle für den Transport in inhomogenen Systemen skizziert. Danach wird untersucht, inwieweit diese Modelle die experimentell gefundenen Ergebnisse beschreiben können und welche Aussagen über den Mechanismus des Ladungstransports in mikrokristallinem Silizium daraus abgeleitet werden können.

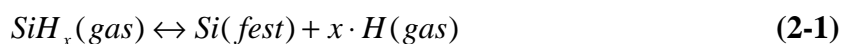
2 Probenpräparation

2.1 Das PECVD-Verfahren

Mikrokristallines Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) wurde erstmals im Jahre 1968 mittels einer chemischen Transportreaktion in einem Wasserstoff-Plasma von Veprek und Marecek hergestellt [Vep68]. Das heute wohl gängigste Verfahren zur Herstellung von $\mu\text{c-Si:H}$ ist die plasmaunterstützte Abscheidung (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) aus Silan (SiH_4). Es handelt sich dabei um eine weit verbreitete und auch industriell etablierte Technologie mit der bei niedrigen Substrattemperaturen (ca. 200°C) großflächig und kostengünstig dünne Filme hergestellt werden können. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von $\mu\text{c-Si:H}$ -Filmen ist das Hot-Wire CVD Verfahren [Cif94], bei dem das Depositionsgas thermisch durch katalytische Zersetzung an einem glühenden Draht in filmbildende Radikale aufgespalten wird.

Beim PECVD-Verfahren, das auch aufgrund des sichtbar leuchtenden Plasmas als Glimmentladungsverfahren (Glow-discharge, gd) bezeichnet wird, werden die Reaktionsgase in einer Niederdruck-Gasentladung zersetzt. Dabei entsteht ein Plasma das aus neutralen Fragmenten (z.B. H , SiH , SiH_2 , SiH_3 , Si_2H_6) und positiv geladenen Ionen (z.B. H^+ , SiH^+ , SiH_2^+ , SiH_3^+) besteht [Kus88]. Diese Bestandteile des Plasmas schlagen sich auf den Substraten nieder und führen damit zum Wachstum einer Schicht. Als Frequenz der anregenden HF-Quelle wird in der Regel die freigegebene Industriefrequenz von 13.56 MHz benutzt. Neuere Arbeiten [Pra89, Hap95] berichten jedoch von erhöhter Abscheiderate, Kristallitgröße und Hall-Beweglichkeit bei Filmen, die mit höheren Anregungsfrequenzen bis 120 MHz abgeschieden wurden (VHF-gd).

Der genaue Mechanismus des Filmwachstums ist bis heute ungeklärt. In allen Modellen spielt jedoch der im Plasmaprozeß entstehende atomare Wasserstoff eine Schlüsselrolle. Das Wachstum des Films läßt sich auf folgende Nettoreaktion zurückführen:



Diese Reaktion kann in beide Richtungen erfolgen. Die Hinreaktion beschreibt den Abscheideprozeß, die Rückreaktion ist ein Ätzprozeß. Die Wachstumsrate des Films hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen ab.

Zur Herstellung von mikrokristallinem Silizium muß die obige Reaktion in der Nähe des chemischen Gleichgewichts erfolgen, d.h. die Hinreaktion darf die Rückreaktion nur schwach

überwiegen [Vep72, Vep90]. Man spricht dann von einem partiellen chemischen Gleichgewicht („Partial Chemical Equilibrium Model“ oder PCE-Modell). Um in die Nähe dieses Gleichgewichts zu kommen, wird für die Deposition von $\mu\text{-Si:H}$ in der Regel eine starke Verdünnung von Silan in Wasserstoff ($<3\% \text{ SiH}_4$) verwendet. Unterhalb eines gewissen Silangehalts, der vom Reaktor und den Depositionsparametern abhängt, erhält man mikrokristalline Filme. Bei höheren Silankonzentrationen scheiden sich dagegen amorphe Siliziumfilme ab.

Ein anderes Modell für das Wachstum mikrokristalliner Siliziumfilme geht von der Tatsache aus, daß amorphes Silizium in einem reinen Wasserstoffplasma schneller geätzt wird als kristallines Silizium [Oor87]. Das darauf beruhende „Selective Etching“ oder „Preferential Etching“ Modell [Tsa90, Hei93] nimmt an, daß in der Hinreaktion aus Gleichung (2-1) sowohl amorphes als auch kristallines Material abgeschieden wird, die Rückreaktion jedoch in Bereichen mit amorphen Komponenten schneller abläuft. Die Geschwindigkeit der Rückreaktion kann durch eine höhere Hochfrequenzleistung oder einen höheren Wasserstoffgehalt im Plasma gesteigert und damit das Wachstum von kristallinen gegenüber amorphen Bereichen bevorzugt werden.

Ein detaillierteres Wachstumsmodell, das Oberflächendiffusionsmodell, ist von Matsuda et al. [Mat90] vorgeschlagen worden. Es wird angenommen, daß die Oberfläche des wachsenden Films wasserstoffterminiert ist. SiH_x -Moleküle aus der Gasphase adsorbieren auf dieser Oberfläche und diffundieren so lange, bis sie einen energetisch günstigen Platz einnehmen können. Zusätzlicher Wasserstoff erhöht in diesem Modell die Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche, so daß die Wahrscheinlichkeit, die energetisch bessere kristalline Bindung einzugehen, erhöht wird.

Untersuchungen an Filmen, die durch die wiederholte Abscheidung dünner amorpher Schichten mit anschließender Behandlung durch ein reines Wasserstoffplasma erzeugt wurden („Layer-by-Layer Technik“), zeigen jedoch, daß sich die Entwicklung des kristallinen Netzwerks nicht auf die Oberfläche beschränkt, sondern eine Wachstumszone von einigen nm Dicke existiert [Shi87, Shi94]. Der Wasserstoff diffundiert in diese Wachstumszone ein und löst dort chemische Reaktionen mit Si-H oder schwachen Si-Si Bindungen aus, die das kristalline Wachstum fördern („chemical annealing“).

2.2 Das Depositionssystem

Die Anlage, in der die in dieser Arbeit untersuchten Filme hergestellt wurden, wurde ursprünglich für die Abscheidung amorpher Siliziumfilme aufgebaut. Eine schematische Darstellung der PECVD-Reaktorkammer ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Die Substrate befinden sich auf einem heizbaren, geerdeten Substrathalter mit einem Durchmesser von 80mm, der etwa 30 mm von der angesteuerten Elektrode entfernt ist. Die Abschirmung und die Reaktorwände sind ebenfalls geerdet (anodische Konfiguration) und bilden mit dem Substrathalter eine Gegenelektrode, deren Fläche etwa viermal so groß ist wie die der angesteuerten Kathode. Dadurch ist die Potentialdifferenz zwischen Plasma und Substrathalter gering [Wil97] und der wachsende Film erfährt ein nur schwaches Ionenbombardement („sanfte Abscheidung“).

Die Hochfrequenzspannung ($f=13.56\text{MHz}$) wird kapazitiv eingekoppelt. Die Prozeßgase H_2 und SiH_4 wurden vor der Deposition in einem Vorratsbehälter im gewünschten Verhältnis gemischt und dieser dann von der Gasversorgung getrennt. Der Reaktor wurde vor der Deposition über eine Öldiffusionspumpe auf einen Ausgangsdruck unter 10^{-6} mbar abgepumpt und während der Abscheidung über ein drosselndes Schmetterlingsventil bei konstantem Gasfluß auf dem gewünschten Druck von ca. 1mbar gehalten.

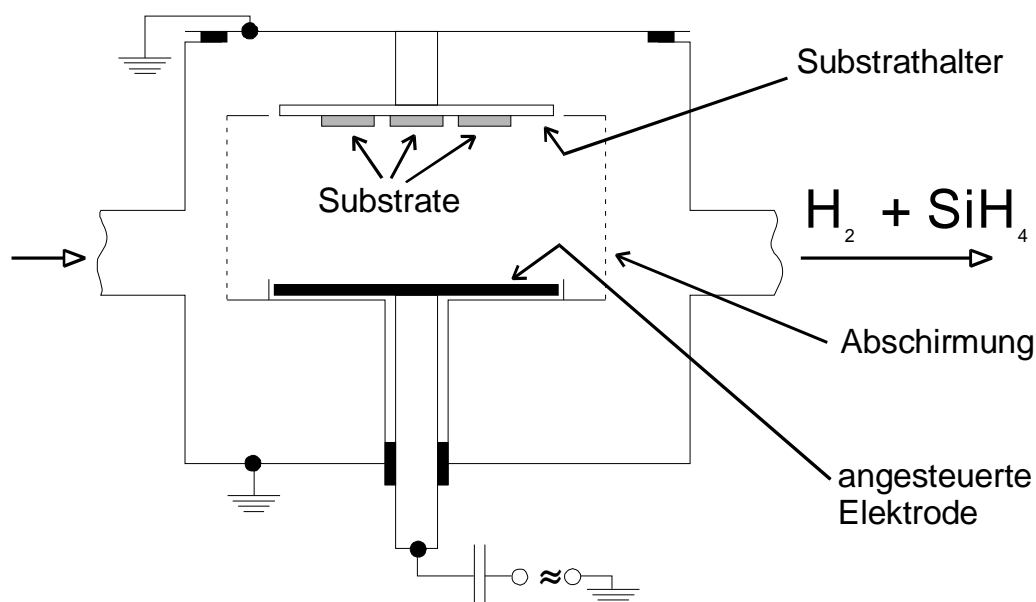


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der PECVD-Reaktorkammer.

Anregungsfrequenz	13.56 MHz
Eingekoppelte Leistung	50 mW cm ⁻²
Gasdruck (Plasma)	1.3 mbar
Gasfluß	60 sccm
Substrattemperatur	220°C

Tab. 2.1: Liste der konstant gehaltenen Depositionsparameter.

2.3 Herstellungparameter

Im Rahmen dieser Arbeit werden Ergebnisse von Filmen aus zwei verschiedenen Probenserien vorgestellt. Bei der ersten (Serie A) wurde das Mischungsverhältnis

$$f_s = \frac{[SiH_4]}{[H_2 + SiH_4]} \quad (2-2)$$

von Silan und Wasserstoff variiert. Der verwendete Wertebereich von f_s (0.5-3.5%) überstreicht den Bereich von rein mikrokristallinem bis zu rein amorphem Wachstum der Filme. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, daß alle mikrokristallinen Filme ähnliche elektrische Eigenschaften hatten. Um größere Änderungen in diesen Eigenschaften zu erhalten, wurde eine zweite Serie (Serie B) mit leicht dotierten Filmen bei einem konstanten Silangehalt f_s von 1.5% hergestellt. Für n-Dotierung wurde Phosphin (PH₃), für p-Dotierung Diboran (B₂H₆) dem Prozeßgas zugesetzt. Es zeigte sich, daß die in nominell undotierten Filmen vorhandene n-Leitung mit einem Zusatz von nur 3-4 ppm Diboran kompensiert werden kann (vgl. Abschnitt 4.3).

Als Substratmaterial wurde Corning-Glas 7059 verwendet, für elektronenmikroskopische Aufnahmen auch Substrate aus einkristallinem Silizium. Um eine bessere Haftung der Filme auf den Glassubstraten zu erreichen, wurden diese vor dem Einbau in den Reaktor kurz in verdünnter Flußsäure angeätzt. Die Depositionsparameter, die für alle untersuchten Proben gleich waren, sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

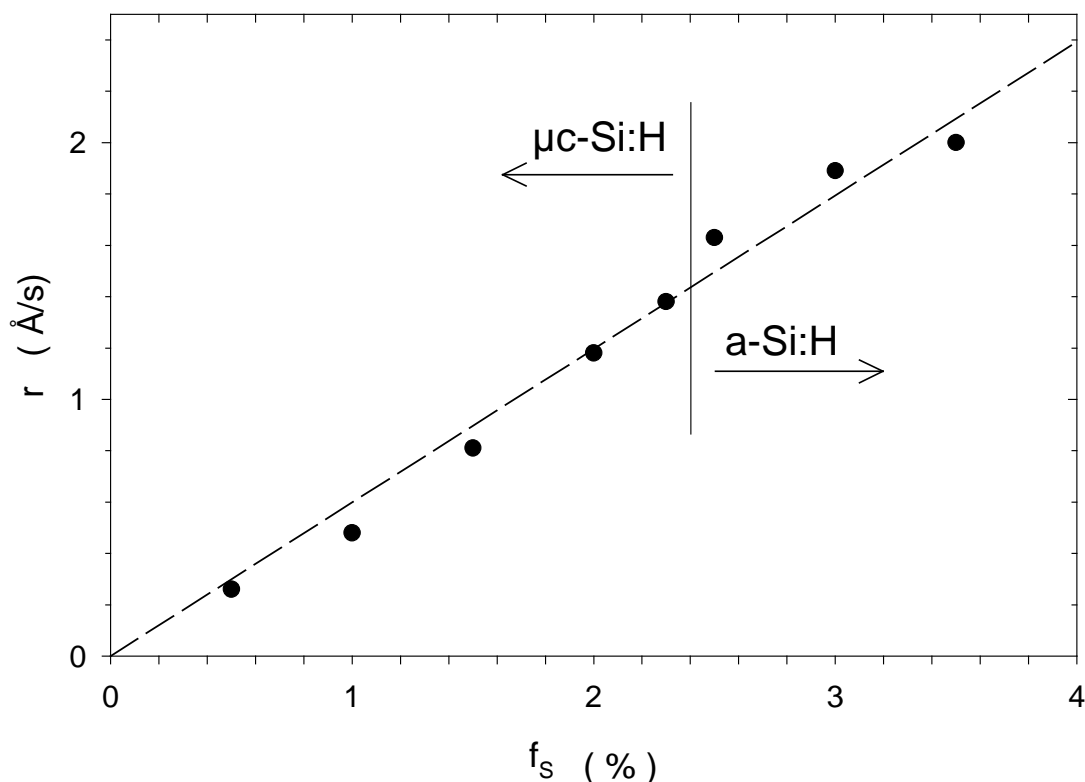


Abb. 2.2: Die erzielte Wachstumsrate r in Abhängigkeit vom Silangehalt f_s des Gasgemischs.

Als wichtigster Parameter bei der Herstellung von $\mu\text{c-Si:H}$ erwies sich der Silangehalt f_s des Prozeßgases. Abbildung 2.2 zeigt die Abhängigkeit der Abscheiderate r von f_s . Mit guter Genauigkeit wächst r proportional zu f_s an. Für $f_s \leq 2.25\%$ ergab sich mikrokristallines Wachstum. Filme, die mit mehr als 2.25% Silan hergestellt wurden, zeigten keine kristallinen Anteile mehr, sondern waren rein amorph (vgl. Abschnitt 4.1).

Nach der Deposition wurde die Dicke der Proben mit einem mechanischem Höhenprofil-Meßgerät (Sloan Dektak) bestimmt. Die dazu notwendige Stufe wurde mit Hilfe eines kleinen Leitsilberkleckses, der vor der Deposition auf das Substrat aufgebracht und nach der Deposition mechanisch entfernt wurde, erzeugt. Die Depositionszeit wurde jeweils so gewählt, daß die Dicke der Proben im Bereich 0.6 bis 0.85 μm lag.

2.4 Probenkontaktierung

Alle elektrischen Messungen wurden mit einer koplanaren Elektrodenanordnung durchgeführt. Als Kontaktmaterial wurde für n-leitende Proben Magnesium und für p-Typ Proben Gold aufgedampft. Mit diesen Materialien war bei den verwendeten elektrischen Feldstärken bis $4 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ ein ohmsches Verhalten der Kontakte zu beobachten. Die Probengröße betrug $8 \times 15 \text{ mm}^2$. Größe und Position der Kontakte für die unterschiedlichen Meßmethoden sind aus Abbildung 2.3 ersichtlich. Zum Anschluß an den äußeren Stromkreis wurden dünne Golddrähte (im Falle der Thermokraft-Messungen: dünne Thermoelemente) mit Leitsilber auf die Kontakte geklebt.

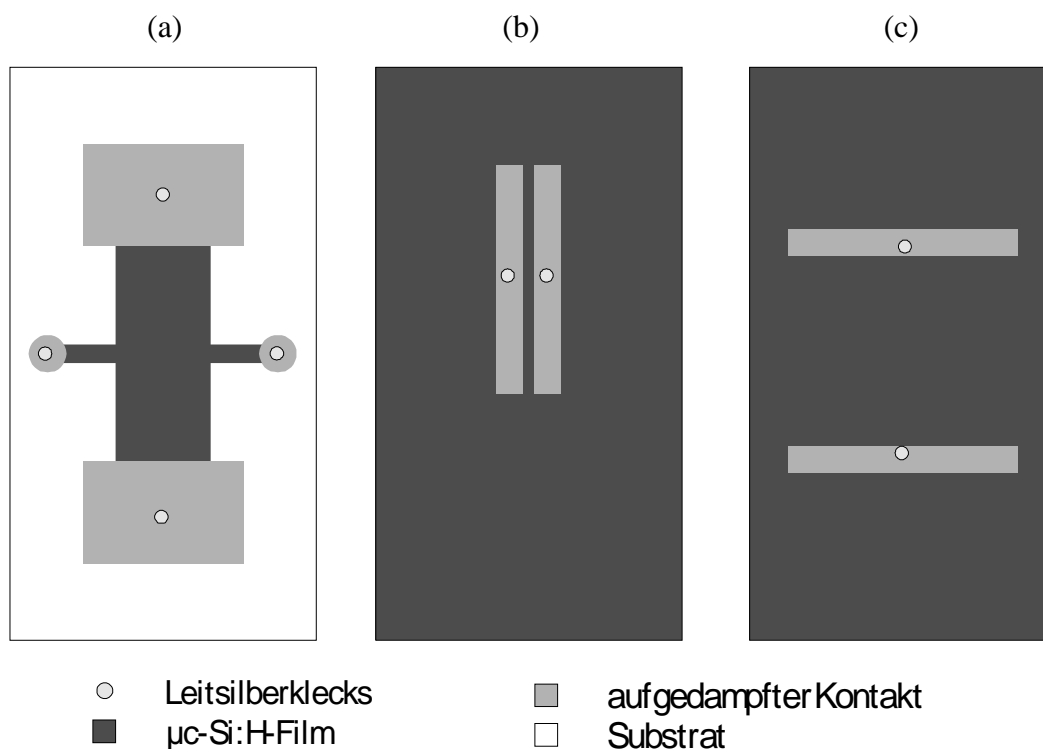


Abb. 2.3: Anordnung der elektrischen Kontakte für die Messungen des Hall-Effekts (a), der Dunkel- und Photoleitung (b) und der Thermokraft (c).

3 Meßmethoden

3.1 Strukturelle Charakterisierung

Für die Beschreibung des elektrischen Transports ist die Kenntnis der Struktur des Materials wesentlich. Es ist bekannt, daß mikrokristallines Silizium neben den Kristalliten auch amorphe Anteile besitzt. Zur quantitativen Bestimmung des kristallinen Gehalts wird häufig die Ramanspektroskopie eingesetzt. Die Größenverteilung der Kristallite läßt sich auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen, eine mittlere Kristallitgröße kann durch die Auswertung von Röntgenbeugungsspektren erhalten werden. Die Form und Orientierung einzelner Kristallite lassen sich mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erkennen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Proben mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht sowie an ausgewählten Proben Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Einige Proben wurden in kooperierenden Arbeitsgruppen elektronenmikroskopisch untersucht.

3.1.1 Elektronenmikroskopie

Wie bei der Lichtoptik kann mit der Elektronenmikroskopie entweder ein Beugungsbild oder ein Abbild von kleinen Bereichen der Probe erstellt werden. Das Beugungsbild einkristalliner Substanzen besteht aus diskreten Punkten, während amorphe Phasen eine verwaschene ringförmige Helligkeitsverteilung im Beugungsbild ergeben. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Dunkelfeldaufnahmen werden durch eine Blende nur abgebeugte Strahlen zur Abbildung zugelassen; Kristallite, die die Bragg-Bedingung erfüllen, erscheinen deshalb als helle Bereiche auf dem Bild.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM: Scanning Electron Microscopy) wurden von I. Sieber am HMI Berlin mit einem kommerziellem Gerät vom Typ Hitachi S-4100 mit kalter Feldemissionskathode erstellt. Der Elektronenstrahl wird dabei auf die Filmoberfläche oder auf eine Bruchkante des Films fokussiert.

Für TEM-Aufnahmen (TEM: Transmission Electron Microscopy) müssen die Proben so dünn sein, daß der Elektronenstrahl sie durchdringen kann. Das erfordert eine aufwendige Präparation, bei der die Filme erst mechanisch und dann durch Ionenstrahlätzen so weit abgetragen werden, bis ein kleines Loch entsteht. Am Rande dieses Lochs werden dann die Proben durchstrahlt. Die TEM-Bilder wurden mit einem Philips CM20 Mikroskop bei einer

Beschleunigungsspannung von 200kV erzeugt [Tot96], die hochauflösenden HRTEM-Bilder an einem Philips CM30 bei 400kV [Sie97].

3.1.2 Ramanspektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht der Frequenz ν_0 beleuchtet und das Streulicht spektral untersucht. Durch inelastische Streuprozesse kommt es zu einer Emission von Photonen mit veränderter Frequenz $\nu = \nu_0 \pm \nu_R$, wobei die Frequenzänderung ν_R gleich der Frequenz der beteiligten Phononen ist. Gemessen wird in der Ramanspektroskopie die Intensität als Funktion der Frequenzänderung $\Delta\nu$ des gestreuten Lichts (s. Abbildung 4.6), die in der Einheit der Wellenzahl (cm^{-1}) angegeben wird.

Die Intensität des gestreuten Lichtes ist dem Produkt aus Volumenanteil und Raman-Streuquerschnitt des streuenden Anteils proportional. Sind die Streuquerschnitte der beteiligten Phasen eines Mehrkomponenten- oder Mehrphasensystems bekannt, so läßt sich dessen Zusammensetzung aus den Intensitäten der beteiligten Raman-Banden ermitteln. Im Ramanspektrum des mikrokristallinen Siliziums sind hierbei die Moden bei 520cm^{-1} von einkristallinem Silizium und 480cm^{-1} von amorphem Silizium zu beobachten. Weiterhin tritt in den Spektren von $\mu\text{c-Si:H}$ meist ein weiterer Peak bei etwa 500cm^{-1} auf, der dem kristallinen Anteil zugeordnet wird. Die Ursache dieses Peaks ist noch Gegenstand der Forschung. Er wird möglicherweise durch mikrokristalline Bereiche mit Wurzitstruktur [Luy97] verursacht, die durch Zwillingsversetzungen und Stapelfehler in den Kristalliten entsteht. Der kristalline Intensitätsanteil in $\mu\text{c-Si:H}$ wird üblicherweise bestimmt gemäß

$$\chi_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (3-1)$$

mit $I_c = I(520\text{cm}^{-1}) + I(500\text{cm}^{-1})$ und $I_a = I(480\text{cm}^{-1})$, wobei I jeweils für die Fläche des gaußförmig angefitteten Peaks steht. Damit aus diesem kristallinen Intensitätsanteil der kristalline Volumenanteil bestimmt werden kann, müssen die Verhältnisse der Raman-Streuquerschnitte der beteiligten Phasen bekannt sein. Da dies nicht der Fall ist, wird in der Literatur meist eine Gleichheit der Streuquerschnitte von amorpher und kristalliner Phase angenommen. Es ist jedoch zu vermuten, daß mit dieser Methode der kristalline Gehalt der Proben immer unterschätzt wird [Hou98], da vollständig mikrokristalline Proben nur χ_c -Werte von etwa 85% zeigen.

Der Aufbau für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Ramanmessungen ist in Abbildung 3.1 skizziert. Zur optischen Anregung wurde die 514.5nm-Linie eines Argon Lasers (Coherent Innova 400) durch eine Zylinderlinse spaltförmig auf die Probe abgebildet. Im Strahlengang befand sich weiterhin ein Interferenzfilter zur Unterdrückung anderer Lasermoden sowie ein Chopper, um das Meßsignal mit einem Lock-In Verstärker auszuwerten zu können. Der beleuchtete Bereich der Probe wurde mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt eines Doppelmonochromators (Spex 1404) mit einer Auflösung von besser als 1cm^{-1} abgebildet. Das am Ausgangsspalt austretende Licht wurde mit einem gekühlten GaAs-beschichteten Photomultiplier (Hamamatsu R3310-03) im Proportionalbereich detektiert. Dessen Stromsignal wurde phasenempfindlich mit einem Lock-In Verstärker (SR 530) gemessen. Die automatische Steuerung des Monochromators und die Registrierung des Meßsignals erfolgten mit Hilfe eines PC's.

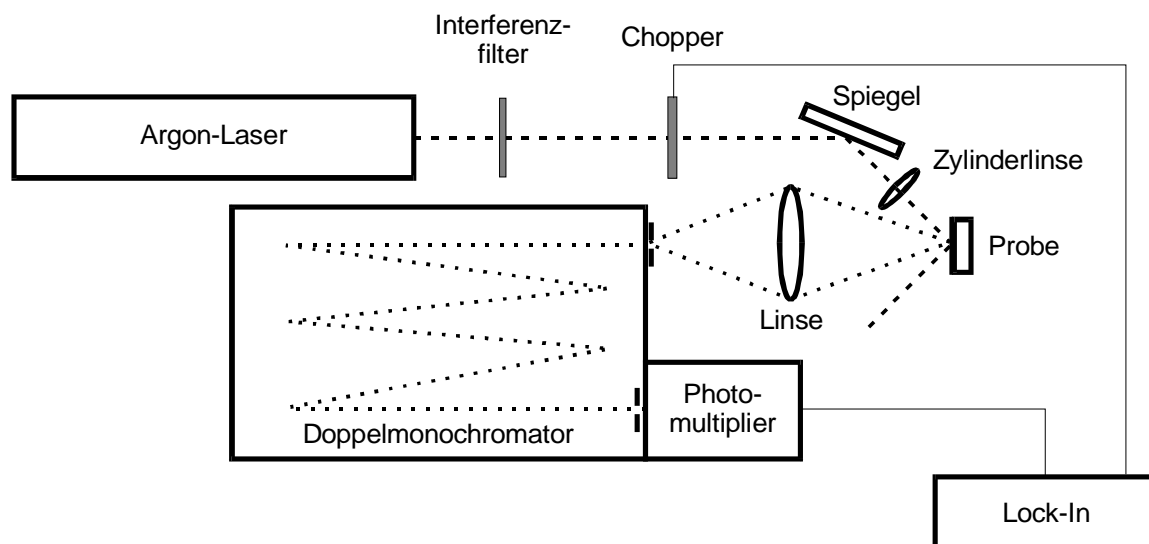


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Raman-Meßplatzes

3.1.3 Röntgenbeugung

Aus der Röntgenbeugung können Informationen über die Kristallitgröße sowie über eventuell vorhandene Vorzugsorientierungen der Kristallite gewonnen werden. Bei dünnen Schichten wird ein monochromatischer Röntgenstrahl unter einem flachen Winkel („grazing incidence diffraction“) auf die Probe eingestrahlt. Dadurch wird die effektive Eindringtiefe des Röntgenstrahls in den Film erhöht und somit der Beitrag des Substrats zum Signal erniedrigt. Die Intensität des gebeugten Strahls wird als Funktion des Streuwinkels gemessen. Kristalline Bereiche führen dabei zu scharf ausgeprägten Maxima, wenn die Bragg-Bedingung

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \Theta_{\max} \quad (3-2)$$

erfüllt ist. Dabei ist n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand und $2\Theta_{\max}$ der Beugungswinkel. Während kristallines Material also scharf ausgeprägte Maxima im Beugungsspektrum zeigt, führt die fehlende Fernordnung in amorphen Materialien zu sehr breiten Signalen. Mikrokristallines Silizium zeigt ein Spektrum mit moderat verbreiterten Linien.

Aus den Halbwertsbreite FWHM der $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ und $\langle 311 \rangle$ -Linien wird üblicherweise mit Hilfe der Scherrer-Formel [Klu74]

$$\delta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \Theta} \quad (3-3)$$

eine mittlere Kristallitgröße δ bestimmt. Dabei ist k ein Korrekturfaktor, der etwas von der Form der Kristallite abhängt. Hier wurde $k=1$ gewählt. Bei dieser Methode ist jedoch zu beachten, daß die Peakverbreiterung zum Teil auch durch innere Verspannungen der Kristallite bedingt sein kann. Bei Kristalliten größer als 20nm kann die Verbreiterung aufgrund der Verspannung dominieren [Vep91]. Um in diesem Fall zuverlässige Aussagen über die Kristallitgröße zu erhalten, müssen die Peakprofile einer Fourieranalyse nach der Warren-Averbach Methode unterzogen werden [War50].

Die Messung wurde an einem kommerziellen Weitwinkel-Goniometer vom Typ Siemens D5000 durchgeführt, das freundlicherweise von der AG Wendorff am Institut für Physikalische Chemie in Marburg zur Verfügung gestellt wurde. Als Röntgenquelle wurde die K_{α} -Strahlung von Kupfer mit einer Wellenlänge von 1.58\AA verwendet.

3.2 Optische Spektroskopie

Die optischen Untersuchungen an den mikrokristallinen Filmen beschränken sich in dieser Arbeit auf die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α im sichtbaren und infraroten Bereich ($h\nu=0.5\text{--}2.5\text{eV}$). Da α für $h\nu < 1.5\text{eV}$ sehr klein ($\alpha < 1\text{cm}^{-1}$) werden kann, und die Filmdicke ebenfalls sehr gering ist ($d < 1\mu\text{m}$), ergibt sich oft ein Absorptionsvermögen $A = 1 - e^{-\alpha d}$ von etwa 10^{-4} . Wollte man α über die Messung der nicht absorbierten Anteile der Reflexion und Transmission bestimmen, so wäre eine Genauigkeit von $1:10^5$ erforderlich. Diese ist jedoch bei einem Transmissionsspektrometer nicht möglich. Für schwache Absorption werden daher Verfahren verwendet, die entweder direkt die in der Probe absorbierte Leistung messen [Jac81], oder die Auswirkung des absorbierten Lichtes auf die elektrischen Eigenschaften der Probe [Van83].

Bei optischen Messungen an Filmen, deren Dicke mit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes vergleichbar ist, kommt es zu Interferenzeffekten. Diese haben bei einfacher Auswertung der Meßdaten Strukturen im $\alpha(h\nu)$ -Spektrum zur Folge (vgl. Spektren in Abschnitt 4.2). Die Breite der Interferenzen hängen von der Probendicke ab, ihre Höhe von der räumlichen Homogenität der Probe sowie der spektralen Breite des einfallenden Lichts [Jac81].

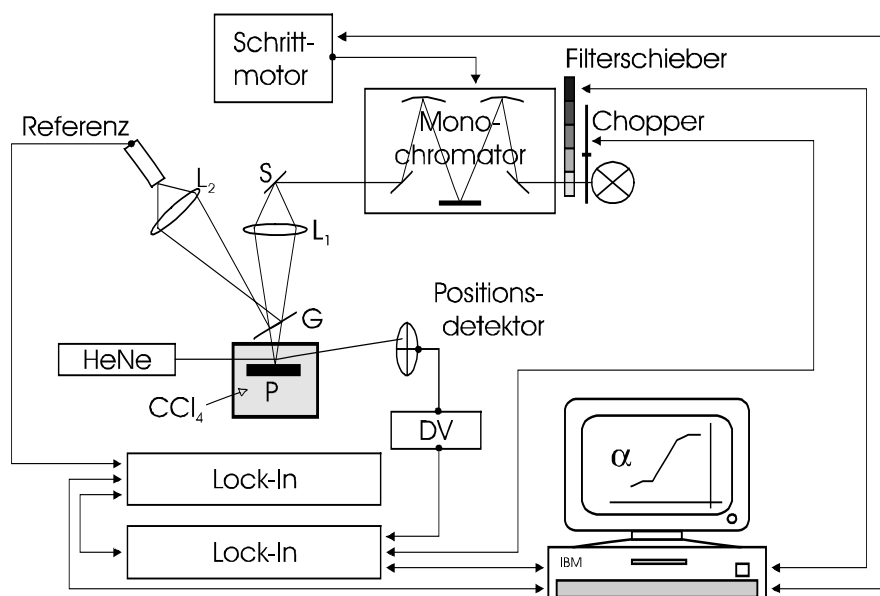


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der PDS-Apparatur. P: Probe, G: Glasplatte als Strahlteiler, L_1, L_2 : Linsen, S: Spiegel, DV: Differenzverstärker

3.2.1 Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)

Bei der Photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS, Photothermal Deflection Spectroscopy [Jac81]) wird ausgenutzt, daß sich die Probe aufgrund der absorbierten Lichtleistung erwärmt. Die aufgenommene Wärme wird an das umgebende Medium abgegeben, in dem sich aufgrund der stationären Wärmeleitung ein Temperaturgradient einstellt. Man wählt ein Medium, dessen Brechungsindex stark von der Temperatur abhängt. Durch dieses Medium wird parallel zur Probenoberfläche ein Laserstrahl (Meßstrahl) geschickt. Dieser wird infolge des Brechungsindexgradienten senkrecht zur Probenoberfläche abgelenkt. Die Stärke der Ablenkung ist ein direktes Maß für die absorbierte Lichtleistung und kann mit einem positionsempfindlichen Detektor bestimmt werden. Diese Konfiguration wird als transversale PDS bezeichnet.

Abbildung 3.2 zeigt die Apparatur mit der die PDS-Untersuchungen durchgeführt wurden. Der Pumpstrahl wird durch eine 100 W Halogenlampe erzeugt. Die gewünschte Wellenlänge wird durch die Kombination eines Gittermonochromators mit verschiedenen Kantenfiltern ausgewählt. Der Austrittsspalt des Monochromators wird auf die Oberfläche der Probe abgebildet, die sich in einer mit Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) gefüllten, verschlossenen Küvette befindet. Noch vor dem Monochromator wird der Pumpstrahl mit einem Chopper der Frequenz von 12.5Hz periodisch unterbrochen. Ein Teil des Pumpstrahls wird zur Intensitätsmessung über einen Strahlteiler auf eine Bleisulfidzelle abgebildet. Der von einem He-Ne-Laser erzeugte Meßstrahl wird in geringem Abstand an der Probenoberfläche vorbei geführt. Die Ablenkung des Laserstrahls wird mit einem positionsempfindlichen Detektor (2 Quadranten einer Quadrantendiode) bestimmt. Dessen Signale werden durch einen Differenzverstärker verstärkt und von einem Lock-In Verstärker (SR530) gemessen. Die Steuerung des gesamten Experimentes erfolgt durch einen Computer (IBM PS2/50), der die beiden Lock-In Verstärker sowie den Schrittmotor des Monochromators kontrolliert und die Meßwerte der Lock-In Verstärker über den IEEE-Bus ausliest.

Das PDS-Signal S , das ist der Quotient aus dem Signal der Quadrantendiode und dem der PbS-Zelle, ist direkt proportional zum Absorptionsvermögen A und für $\alpha d < 1$ (d :Filmdicke) zum Absorptionskoeffizienten α . Zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante wird das Spektrum auf den Wert der Sättigung S_{Sat} gemäß $S_{\text{Sat}} \cdot d = 1$ normiert [Hil86]. Die untere Meßgrenze von α für $1\mu\text{m}$ dicke Filme beträgt mit dieser Apparatur etwa 1cm^{-1} , falls die Absorption des Substrats vernachlässigbar ist.

3.2.2 Photoleitungsspektroskopie (CPM)

Eine weitere Methode zur Bestimmung der optischen Absorption ist die Photoleitungsspektroskopie [Van83]. Bei dieser Technik wird $\alpha(h\nu)$ aus dem spektralen Verlauf der Photoempfindlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit ermittelt. Häufig werden die Messungen bei konstant gehaltenem Photostrom durchgeführt, was zu der Bezeichnung CPM (Constant Photocurrent Method) geführt hat.

Die Photoleitfähigkeit σ_p eines Halbleiters kann beschrieben werden durch

$$\sigma_p = \mu\tau \cdot e \cdot G \quad (3-4)$$

wobei e die Elementarladung, μ die Beweglichkeit und τ die Lebensdauer der Majoritätsladungsträger ist. Die Generationsrate G ist mit dem Absorptionskoeffizienten α verknüpft über die Beziehung

$$G = \eta(1 - R)(1 - e^{-\alpha d}) \frac{\Phi}{d} \quad (3-5)$$

Dabei ist η die Quantenausbeute für die Erzeugung beweglicher Ladungsträger, R das Reflexionsvermögen, Φ der Photonenfluß und d die Dicke der Probe. Für schwache Absorption ($\alpha d \ll 1$) ergibt sich für die Photoleitfähigkeit

$$\sigma_p = e\Phi(1 - R)\alpha\eta\mu\tau \quad (3-6)$$

Während η , μ und R in guter Näherung als unabhängig von der eingestrahnten Photonenenergie $h\nu$ betrachtet werden können, kann die Lebensdauer τ von der Besetzung der Zustände in der Bandlücke und damit von der Generationsrate abhängen [Bub67]. Kommt es innerhalb des Spektrums zu verschiedenen Anregungsarten, z.B. Band-Band- und Defekt-Band-Anregung, so hängt τ auch direkt von der Photonenenergie ab. Um diese Abhängigkeiten möglichst gering zu halten, wird bei CPM die eingestrahlte Photonenflußdichte so eingestellt, daß die Photoleitfähigkeit bei allen Photonenenergien gleich ist. Dadurch wird ein konstantes Quasiferminiveau der Majoritätsladungsträger erzeugt und die Besetzung der Gapzustände annähernd konstant gehalten. Mißt man unter diesen Bedingungen die Photonenflußdichte als Funktion der Photonenenergie, so ergibt sich ein relatives Absorptionsspektrum gemäß

$$\alpha(h\nu) = \text{const.} \cdot \frac{1}{\Phi(h\nu)} \quad (3-7)$$

Beim amorphen Silizium (a-Si:H) stimmt das CPM-Spektrum nur bei mittleren Werten von α , im Bereich der exponentiellen Urbachkante, mit dem PDS-Spektrum überein. Bei starker Absorption $\alpha d \approx 1$ wird dagegen häufig keine Sättigung gefunden, weil τ mit sinkender Eindringtiefe des Lichts aufgrund von Oberflächenrekombination abnimmt. Bei sehr schwacher Absorption ($\alpha < 10 \text{ cm}^{-1}$) wird α durch Übergänge in oder aus Defektzuständen bestimmt. Deren Dichte ist im Volumen der Schichten geringer als an der Oberfläche sowie an der Grenzfläche zum Substrat. Der Hauptbeitrag des Photostroms kommt jedoch aus dem defektärmeren Volumen, so daß im Bereich der Defektabsorption das CPM-Spektrum oft deutlich niedrigere Werte zeigt als das PDS-Spektrum.

Die absolute Skala für $\alpha(h\nu)$ kann ähnlich wie bei der PDS-Technik aus einer Beziehung zwischen Maximalwert S_{max} und Schichtdicke d bestimmt werden [Pie90] oder durch Anpassung des CPM-Spektrums an das PDS-Spektrum im Gebiet der Urbach-Kante.

Der experimentelle Aufbau für CPM-Messungen ist in Abbildung 3.3 skizziert. Die Probe ist mit Leitsilber auf einem Probenhalter montiert, der geheizt und gekühlt werden kann. Dieser befindet sich in einem Kryostaten im Vakuum ($p < 10^{-5}$ mbar). Durch ein Fenster des Kryostaten wird die Probe beleuchtet. Das Beleuchtungssystem besteht aus einer regelbaren Halogenlampe ($P_{\max} = 150$ W), aus deren Spektrum durch eine Kombination von austauschbaren Kanten- und Interferenzfiltern ein monochromatischer Lichtstrahl erzeugt wird. Durch eine Glasplatte wird ein Teil dieses Lichts auf einen Two-Color-Detektor (Hamamatsu K1713) gelenkt. Dieser besteht aus einer infrarotdurchlässigen Silizium-Diode und einer dahinter montierten Germanium-Diode. Erstere wurde für $h\nu \geq 1,24$ eV, letztere für $h\nu \leq 1,24$ eV verwendet. Die spektrale Empfindlichkeit des Kurzschlußstroms beider Dioden wurde mit Hilfe eines am Probenort montierten pyroelektrischen Detektors bestimmt.

Der Probenstrom wurde mit einem empfindlichen Elektrometer (Keithley 617) gemessen. Dessen regelbare interne Gleichspannungsquelle wurde zwischen einen der Kontakte und Erde geschaltet. Bei niederohmigen μ c-Si:H-Proben, deren Photoleitfähigkeit weit unter der Dunkelleitfähigkeit lag, wurde das System um einen Chopper mit der Frequenz $f = 8$ Hz hinter

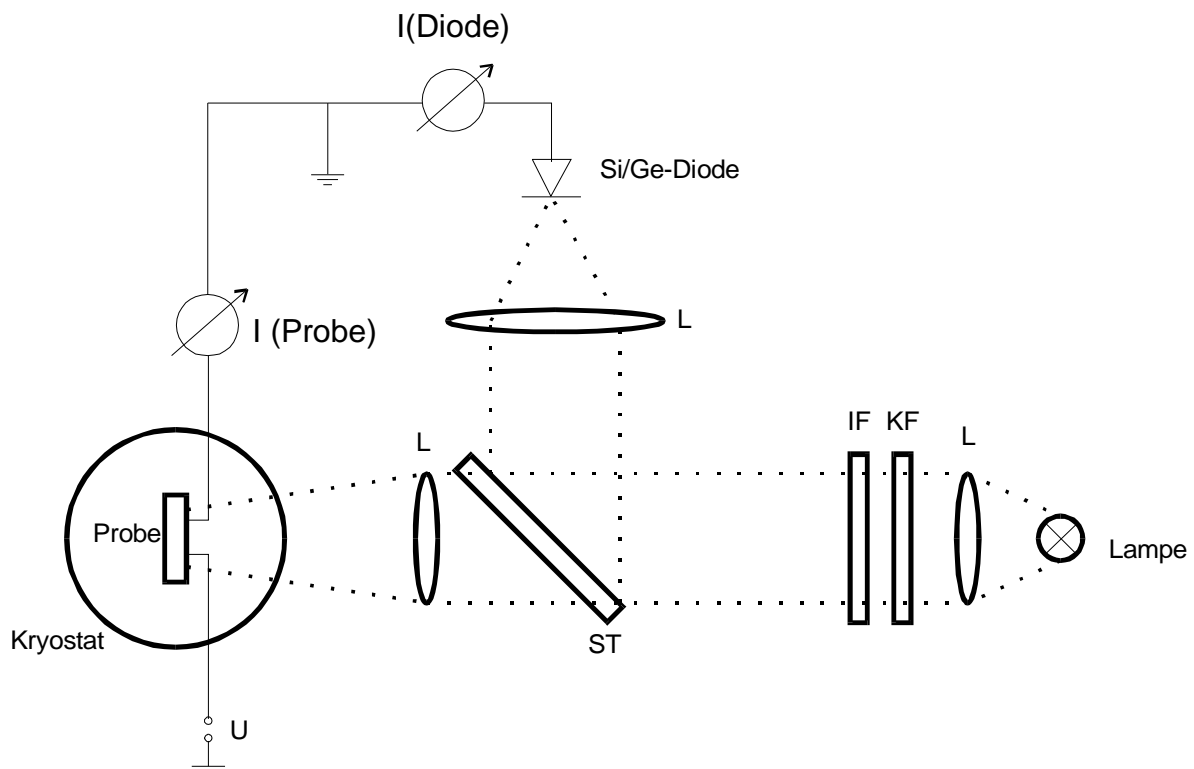


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der CPM-Apparatur. L: Linse, KF: Kantenfilter, IF: Interferenzfilter, ST: Glasplatte als Strahlteiler, U: Gleichspannungsquelle

dem Strahlteiler ST erweitert und der Probenstrom mit einem Lock-In Verstärker (SR530) gemessen, der am analogen Ausgang des Elektrometers angeschlossen war.

3.3 Transportuntersuchungen

Der Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit lag beim elektrischen Transport. Es wurden temperaturabhängige Messungen von Dunkel- und Photoleitfähigkeit, des Hall-Effekts und der Thermokraft durchgeführt.

Alle Transportuntersuchungen erfolgten im Vakuum bei einem Druck $p < 10^{-5}$ mbar. Vor der eigentlichen Messung wurden die Proben eine Stunde lang im Vakuum bei 150°C getempert, um Oberflächenadsorbate zu entfernen und somit reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

3.3.1 Leitfähigkeitsmessungen

Messungen der Dunkelleitfähigkeit σ_d wurden jeweils gemeinsam mit den Messungen des Hall-Effekts, der Thermokraft und der Photoleitfähigkeit σ_p durchgeführt. Die Messungen von σ_d zusammen mit σ_p wurden in der CPM-Apparatur vorgenommen (Abbildung 3.3). Die angelegte Spannung U betrug 10V bei den niederohmigen Proben ($\sigma_d(300K) > 10^{-6} \text{ S/cm}$) bzw. 100V an Proben mit kleinerem σ_d . Bei niedrigeren U -Werten war stets ein ohmsches Verhalten zu beobachten. Da keine hochdotierten Proben verwendet wurden, war der Probenwiderstand immer groß gegen die auftretenden Kontaktwiderstände. Deshalb genügte eine einfache 2-Punkt-Messung zur Bestimmung von σ_d und σ_p . Die Anordnung der Kontakte bei dieser Messung und das Elektrodenmaterial ist aus Abschnitt 2.4 ersichtlich.

Die Photoleitfähigkeit wurde, soweit nicht anders angegeben, einmal mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 623nm bei einem Photonenfluß Φ von $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gemessen und ein weiteres mal mit weißem Licht, dessen Intensität etwa der der terrestrischen Sonnenstrahlung entsprach (AM1.5). Beide Belichtungen wurden in der Arbeitsgruppe für die Standard-Charakterisierung von a-Si:H-Filmen verwendet. Bei der Berechnung der Photoleitfähigkeit wurde vom stationären Photostrom der Wert des Dunkelstroms abgezogen.

Zur Untersuchung der optischen Tilgung wird die Änderung der Photoleitfähigkeit bei zusätzlicher Einstrahlung von Infrarotlicht gemessen. Für solche Messungen wurde die Apparatur in Abbildung 3.3 um einen zweiten Strahlengang erweitert.

Die rote Grundbeleuchtung wurde durch die Kombination aus einem Kaltglasfilter (KG3) und einem Interferenzfilter der Wellenlänge 623nm bei einem Photonenfluß von $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ erzeugt. Über den zweiten Strahlengang (Abbildung 3.6) gelangt monochromatisches Infrarotlicht auf die Probe, dessen Energie über entsprechende Interferenzfilter gewählt wurde. Zuerst wurde bei abgeschaltetem Infrarotlicht der Dunkelstrom σ_d und der Photostrom bei der Grundbeleuchtung σ_p gemessen. Nach dem Zuschalten des Infrarotlichts wurde gewartet, bis sich ein stationärer Photostrom σ_{p+IR} einstellte. Der Einfluß des IR-Lichts wird durch die relative Änderung der Photoleitfähigkeit

$$\frac{\Delta\sigma_p}{\sigma_p} = \frac{\sigma_{p+IR} - \sigma_p}{\sigma_p} \quad (3-8)$$

charakterisiert. Positive Werte von $\Delta\sigma_p/\sigma_p$ bedeuten dabei eine Verstärkung der Photoleitfähigkeit, bei negativen Werten spricht man von optischer Tilgung.

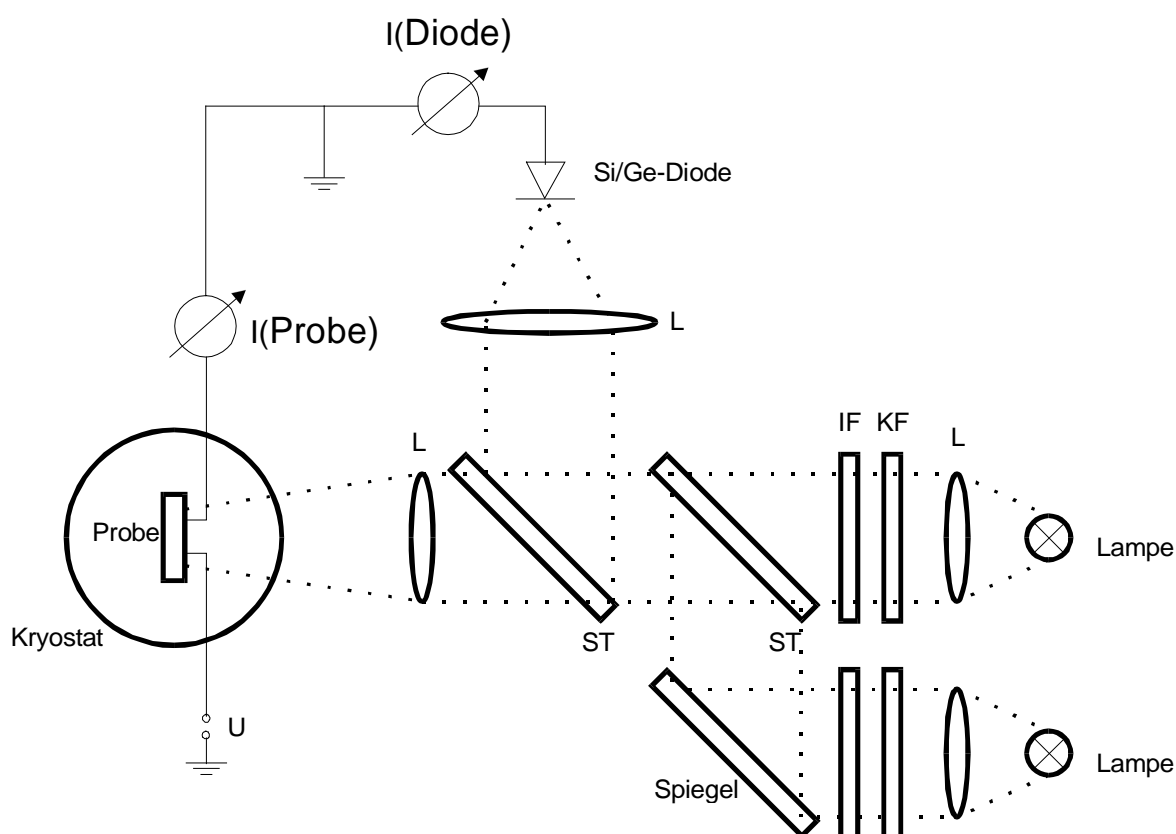


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Zweistrahl-Apparatur zur Messung der optischen Tilgung. Eine Erklärung der Symbole findet sich bei Abbildung 3.3

3.3.2 Hall-Effekt-Messungen

Mit dem Hall-Effekt kann das Vorzeichen der Ladungsträger bestimmt werden, bei gleichzeitiger Messung von σ_d auch deren Dichte und Beweglichkeit.

Für die gemessene Hall-Spannung U_H gilt

$$U_H = R_H \frac{I \cdot B}{d}, \quad (3-9)$$

wobei R_H die Hall-Konstante, I die Stromstärke, B die magnetische Flußdichte und d die Probendicke sind. Für einen reinen n-Leiter mit der Ladungsträgerdichte n gilt

$$R_H = \frac{r_H}{n \cdot e}. \quad (3-10)$$

Der Streufaktor r_H hängt vom Streumechanismus der Ladungsträger ab. Er besitzt Werte zwischen 1 bei entarteten Halbleitern oder Streuung an neutralen Störstellen und 1,93 bei Streuung an ionisierten Störstellen [See97]. Das Vorzeichen der Hall-Konstanten ist identisch mit dem der Majoritätsladungsträger. Aus den Werten von R_H und σ_d kann die Hall-Beweglichkeit μ_H gemäß

$$\mu_H = R_H \cdot \sigma_d = r_H \cdot \mu \quad (3-11)$$

berechnet werden. Sie unterscheidet sich bei homogenen Halbleitern nur um den Streufaktor r_H von der Driftbeweglichkeit μ . Bei inhomogenen Halbleitern können sich μ_H und μ sehr stark unterscheiden [Ort80]. In der vorliegenden Arbeit wurde aus der Hall-Spannung U_H nicht die Hall-Konstante R_H , sondern die Hall-Beweglichkeit μ_H berechnet. Anstelle von Gleichung (3-9) kann geschrieben werden

$$U_H = \frac{b}{l} \mu_H \cdot B \cdot U_0, \quad (3-12)$$

wobei b die Breite der Probe, l ihre Länge und U_0 die angelegte Spannung ist. Aufgelöst nach der Hall-Beweglichkeit μ_H ergibt sich

$$\mu_H = \frac{U_H}{U_0} \frac{l}{b} \frac{1}{B}. \quad (3-13)$$

Bei der hier verwendeten und in Abbildung 2.3 dargestellten Stäbchengeometrie der Probe mit $l=4\text{mm}$ und $b=3\text{mm}$ ist jedoch nicht die Voraussetzung erfüllt, daß die Stromdichte im Magnetfeld dieselbe Richtung beibehält wie ohne Magnetfeld. Der in diesem Fall auftretende Unterschied zwischen der gemessenen transversalen Spannung und der vollen Hallspannung ist von Isenberg et al. für verschiedene Verhältnisse von Länge zu Breite untersucht worden

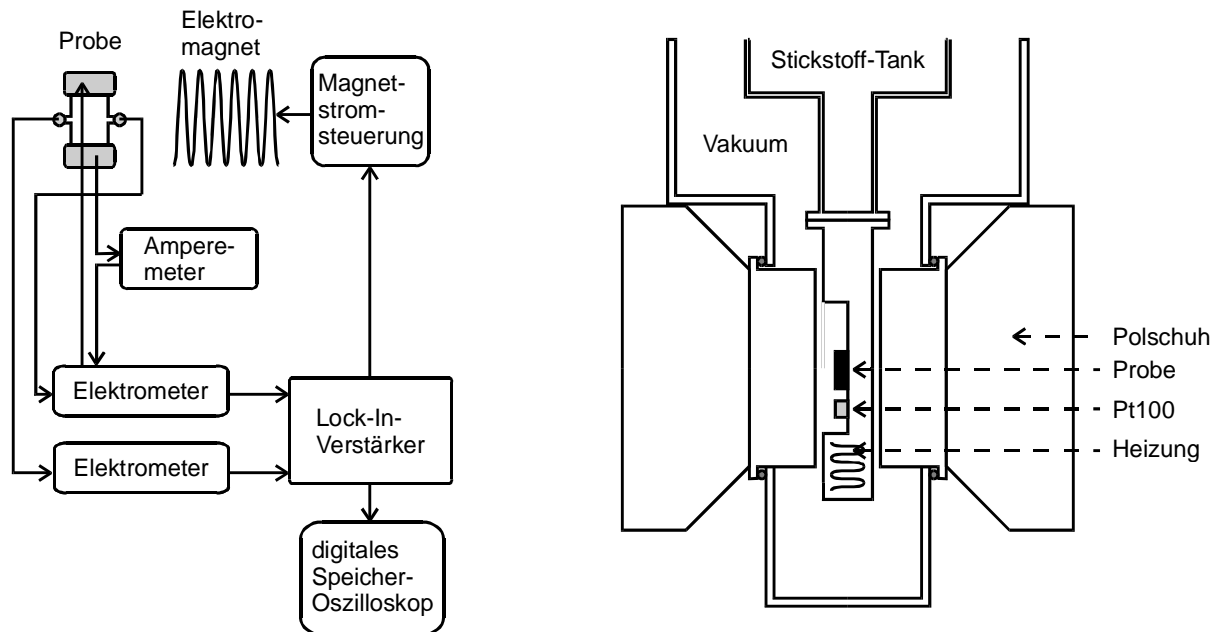


Abb.3.4: Elektrischer Aufbau und Probenhalterung der Hall-Effekt-Apparatur.

[Ise59] und kann durch einen Korrekturfaktor ausgeglichen werden. Unter Berücksichtigung dieses Korrekturfaktors, der verwendeten Kontaktmaße und $r_H=1$ gilt hier [Boo96]

$$\mu_H = \frac{U_H}{U_0} \frac{1.61}{B}. \quad (3-14)$$

Beim mikrokristallinen Silizium liegt U_H im Größenbereich 0.1-10 mV und ist damit um Größenordnungen kleiner als die Offset-Spannung zwischen den beiden Hall-Kontakten. Diese Potentialdifferenz wird verursacht durch Abweichungen von der idealen geometrischen Anordnung der Kontakte, sowie durch Inhomogenitäten des Probenmaterials. Da bei Umkehrung des Magnetfeldes die Offset-Spannung gleich bleibt, die Hall-Spannung jedoch ihr Vorzeichen wechselt, läßt sich die Offsetspannung rechnerisch durch eine Differenzbildung eliminieren. Störender bei der Messung von U_H ist jedoch, daß das Rauschen der Offset-Spannung ebenfalls größer als U_H ist. Weiterhin ist die Offset-Spannung zeitlich nicht konstant, sondern driftet aufgrund von Schwankungen der Proben temperatur.

Zur Behebung dieser Probleme wurde das Magnetfeld mit einer Frequenz von 0.5Hz moduliert. Es ergab sich ein sägezahnartiger Zeitverlauf mit einer maximalen Kraftflußdichte von $\pm 0.72T$ am Probenort. Die Hallspannung konnte deshalb mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers gemessen werden. Da dieser nur einen Eingangswiderstand von $10^7\Omega$ hat, wurden zwei Elektrometer (Keithley 617) als Impedanzwandler vorgeschaltet. Durch das zeitlich

variierende Magnetfeld kommt es zu Induktionsströmen in den Zuleitungen, die durch geschicktes Formen von Kompensationsschleifen jedoch weitgehend unterdrückt werden konnten [Boo96]. Als limitierende Größe bei dieser Anordnung stellte sich die RC-Zeit dar, die trotz Verwendung der Guard-Technik zu Phasendrehungen bei hochohmigen Proben führte. Deshalb konnten an Filmen der Serie A mit kleinem kristallinem Anteil sowie an den gut kompensierten Proben der Serie B keine Hall-Effekt Messungen durchgeführt werden. Zur Untersuchung des Hall-Effekts unter Belichtung (Photo-Hall-Effekt) konnte über ein Fenster im Kryostaten das Licht einer Halogenlampe auf die Probe fokussiert werden. Da bei dem verwendeten Magneten eine Belichtung durch die Polschuhe nicht möglich war, wurde die Probe um 30° gegenüber der üblichen Anordnung gedreht und das verringerte effektive Magnetfeld bei der Auswertung berücksichtigt.

3.3.3 Thermokraftmessungen

Die Thermokraft ist ein Maß für die mittlere Energie der Ladungsträger relativ zur Fermi-Energie E_F und kann deshalb wertvolle Informationen über Vorzeichen, Dichte und Transportpfad der Ladungsträger geben [Hei61].

Legt man an ein Material einen Temperaturgradienten $\vec{\nabla} T$ an, so entsteht ein elektrisches Feld \vec{E} , da am heißen Ende die Ladungsträger eine höhere kinetische Energie haben und sich deshalb zum kälteren Ende hin bewegen, bis das sich aufbauende elektrische Feld zu einem stationären Zustand führt. Es gilt [See97]:

$$e \vec{E} = S \cdot \vec{\nabla} T . \quad (3-15)$$

Die Proportionalitätskonstante S wird als Seebeck-Koeffizient oder als Thermokraft bezeichnet. Für kleine Temperaturdifferenzen kann die Beziehung

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (3-16)$$

verwendet werden. Dabei ist ΔU die gemessene Thermospannung und ΔT der Temperaturunterschied zwischen den beiden Kontakten. Das Vorzeichen der Thermokraft entspricht dem der Majoritätsladungsträger.

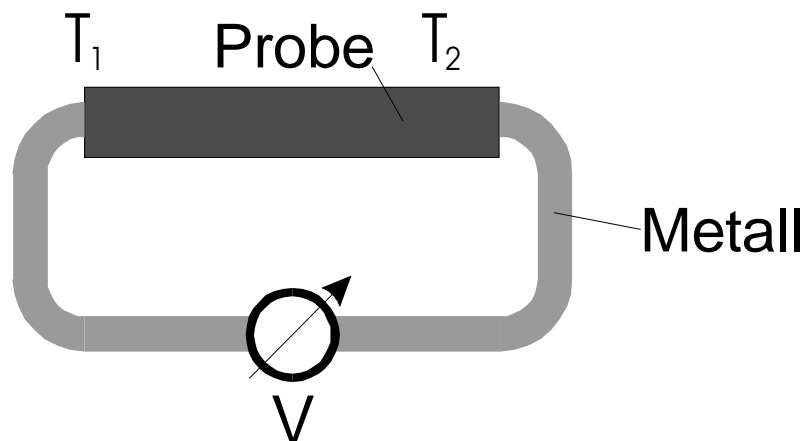


Abb. 3.5: Prinzipielle Anordnung zur Messung der Thermokraft.

Die Messung der Thermokraft erfolgt prinzipiell mit der in Abbildung 3.5 skizzierten Anordnung. Die beiden Kontakte der Probe zu einem Metall befinden sich auf unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 . Die elektrische Spannung wird die Spannung zwischen diesen Kontakten wird mit einem Voltmeter gemessen, das sich bei Raumtemperatur befindet. Um die Thermokraft der Probe zu bestimmen, muß deshalb die Thermokraft der metallischen Zuleitungen berücksichtigt werden gemäß

$$S_{\text{Probe}} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + S_{\text{Metall}} \quad (3-17)$$

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Das Substrat der $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe wurde an beiden Enden mit Leitsilber auf einem Quarzplättchen befestigt, das zwischen zwei Kupferblöcke gespannt war. Diese befinden sich in einem Vakuumsystem mit $p < 10^{-5}$ mbar. Die Kupferblöcke enthalten jeweils eine Heizspirale, deren Heizstrom von der angeschlossenen Temperaturregelung gesteuert wird. Die Temperatur jedes Kupferblocks wird mit einem Thermoelement gemessen. Ein Wärmekontakt zu einem Vorratsbehälter mit flüssigem Stickstoff erlaubt das Einstellen von tiefen Temperaturen. Werden die beiden Kupferblöcke auf unterschiedliche Temperaturen geheizt, so entsteht auf der Probe eine Temperaturgradient. Die Temperaturen der beiden Kontakte auf der Probe (vgl. Abbildung 2.3) wurden mit zwei $50\mu\text{m}$ dicken Nickel/Chrom-Konstantan Thermoelementen bestimmt. Die dünnen Thermodrähte wurden in einem Abstand von ca. 5cm von der Probe mit Leitsilber an 0.5mm dicke Drähte aus demselben Material befestigt. Diese wurden in Isolierschläuchen zu Vakuumdurchführungen geführt, wo ein Übergang auf Kupfer erfolgte. Über die beiden

Konstantandrähte wurden die Thermospannung und die Leitfähigkeit ermittelt. Die absolute Thermokraft der Probe wurde nach

$$S_{\text{Probe}} = S_{\text{Probe-Konstantan}} + S_{\text{Konstantan-Cu}} + S_{\text{Cu}} \quad (3-18)$$

aus den Meßwerten $S_{\text{Probe-Konstantan}}$ bestimmt. Die Werte für $S_{\text{Konstantan-Cu}}$ wurden aus [Lan59] und für S_{Cu} aus [Hei61] entnommen.

Die Auswahl der benötigten Anschlußkombinationen erfolgte durch ein steuerbares Umschaltsystem (Keithley Modell 7001) mit einer Relaiskarte (Model 7065). Letztere ist für Hall-Effekt-Messungen an hochohmigen Proben konzipiert worden und enthält deshalb vier Operationsverstärker, die als Impedanzwandler geschaltet sind. Laut Datenblatt beträgt die Fehlergrenze bei Messungen an $10^{10}\Omega$ -Proben $300\mu\text{V}$, also um einen Faktor 7 weniger als die gemessene Thermospannung ΔU . In der Praxis waren Messungen der Thermokraft jedoch nur bis zu einem Probenwiderstand von $2\text{G}\Omega$ möglich, da bei hochohmigeren Proben ein

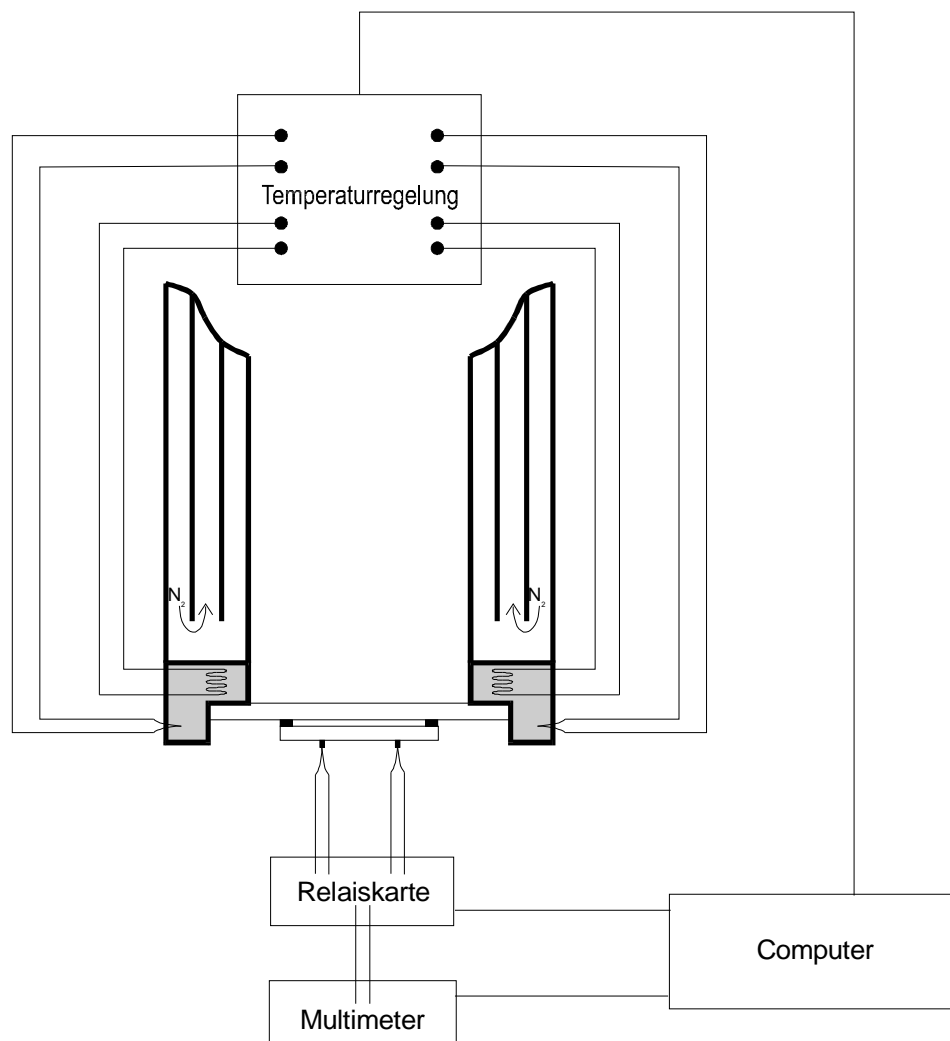


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Anlage zur Thermokraftmessung.

kontinuierlicher Anstieg von ΔU zu unrealistisch hohen Werten zu beobachten war.

Alle Spannungen wurden mit einem Digitalmultimeter (Keithley K2001) gemessen. Die Messung erfolgte rechnergesteuert nach folgendem Schema:

Die Temperaturen T_1 und T_2 der beiden Thermoelemente auf der Probe werden zunächst auf den selben Wert eingestellt. Wenn ein stationärer Zustand erreicht ist, wird die Leitfähigkeit bestimmt und ΔU gemessen. Danach wird eine Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$ bei konstanter mittlerer Temperatur $T_m = (T_1 + T_2)/2$ eingestellt und wieder ΔU gemessen. Diese Prozedur wird für verschiedene $\Delta T = T_1 - T_2$ wiederholt. Aus den erhaltenen Wertepaaren $(\Delta U, \Delta T)$ wird dann die Thermokraft S bei der Temperatur T_m mittels linearer Regression als Steigung von $\Delta U(\Delta T)$ bestimmt. Bedingt durch die Anordnung der Thermoelemente auf den Kontakten war der Abstand zwischen den Kontakten immer etwas kleiner als der zwischen den Thermoelementen. Das Verhältnis dieser beiden Werte wurde für jede Probe ausgemessen und die Thermokraftwerte damit korrigiert.

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 Strukturelle Eigenschaften

- Elektronenmikroskopie

Abbildung 4.1 zeigt eine SEM-Aufnahme der Bruchkante eines mikrokristallinen Films aus der Serie A, der mit dem Silagehalt $f_S=1.5\%$ hergestellt wurde. Man erkennt ein säulenartiges Wachstum des Films in etwa senkrecht zur Substratoberfläche, also in Wachstumsrichtung des Films. Diese Säulen oder Kolumnen erstrecken sich zum Teil über die ganze Schichtdicke. Das unregelmäßige Aussehen der Schichtoberfläche ist durch leichte Schwankungen in der Höhe dieser Kolumnen bedingt. Die Oberflächenrauigkeit beträgt je nach Filmdicke bis zu 50nm. Der Durchmesser der Kolumnen liegt im Bereich 30-100nm.

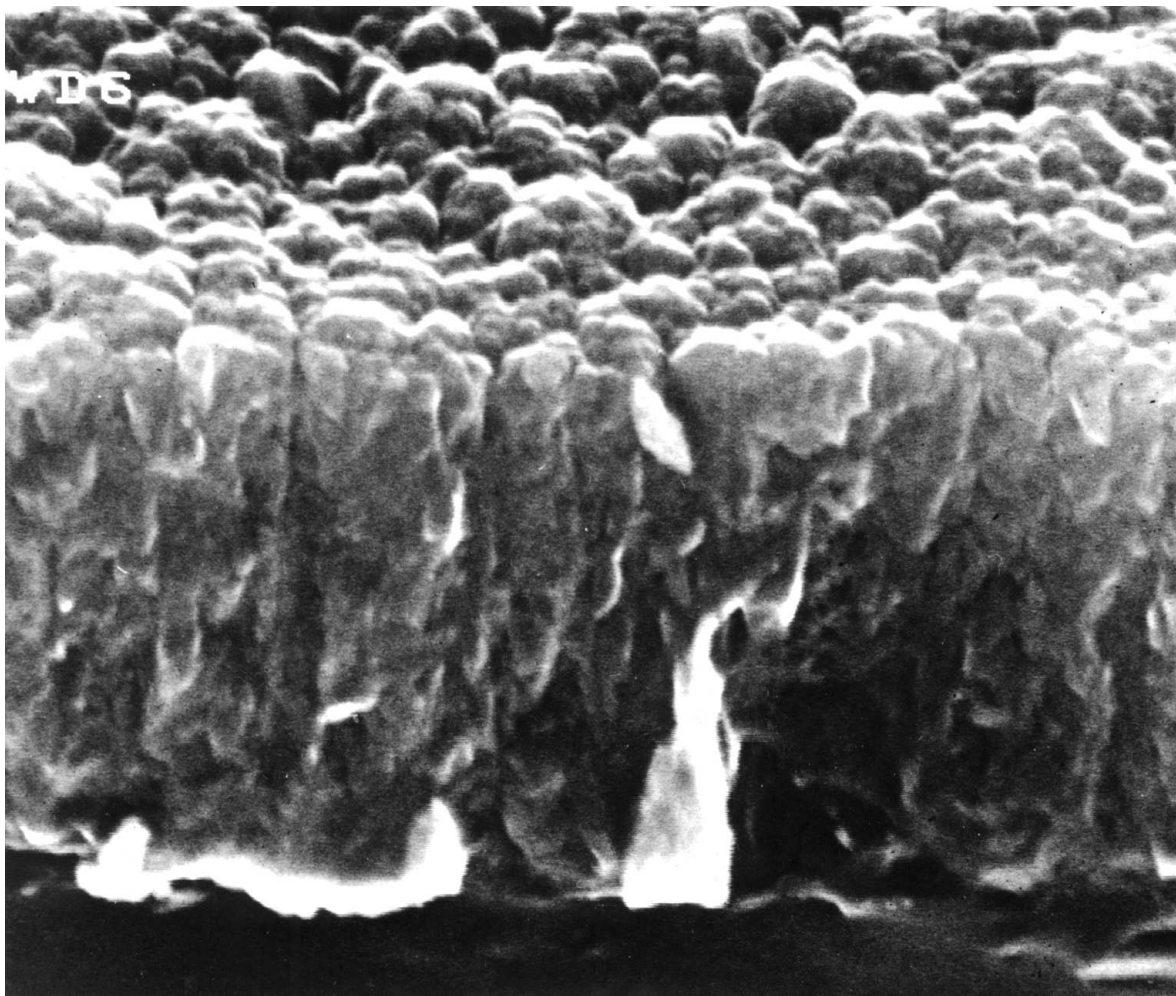


Abb. 4.1: SEM-Aufnahme eines typischen $\mu\text{-Si:H}$ -Films ($f_S=1.5\%$). Es ist deutlich die kolumnare Struktur des Films zu sehen.

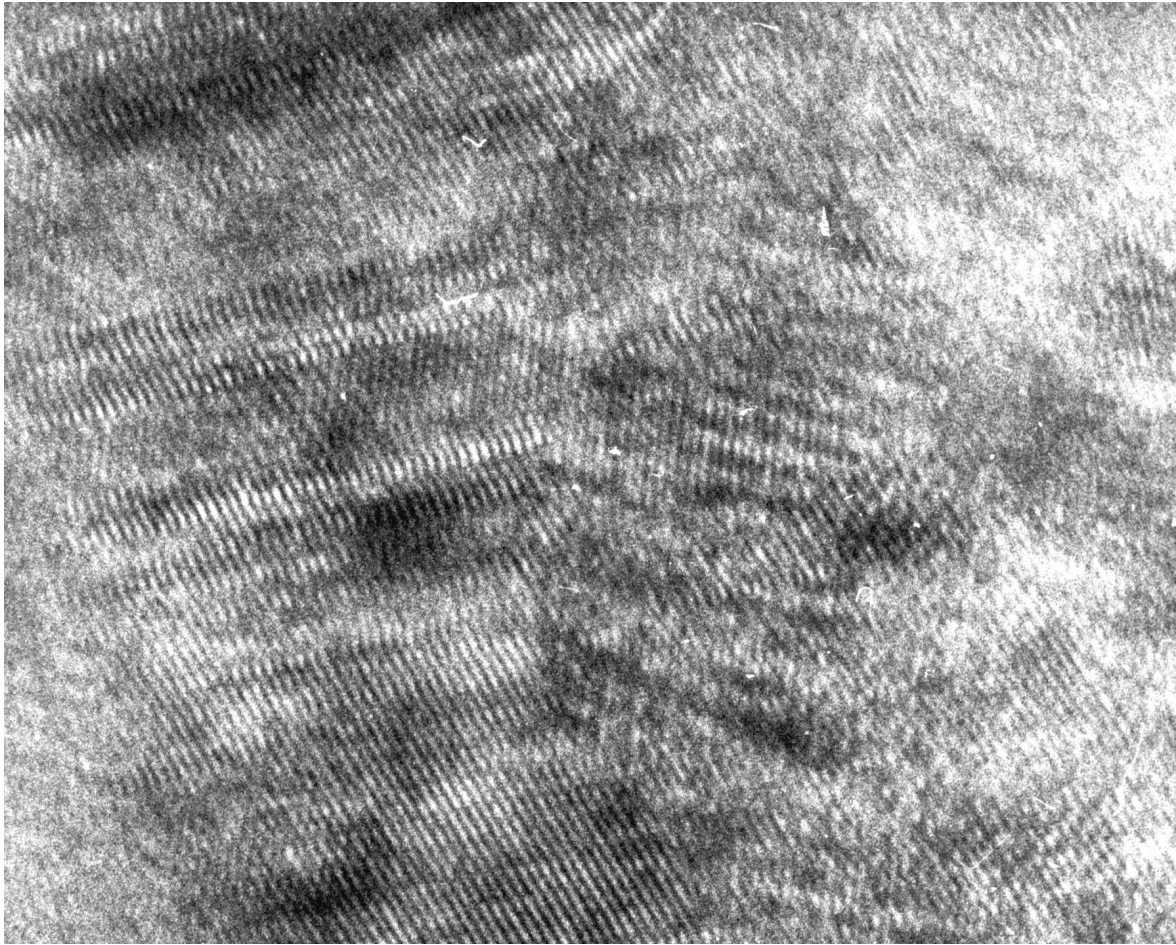


Abb. 4.2: Hochauflösende TEM-Aufnahme eines 40x30nm großen Bereichs.

Innerhalb der Kolumnen befinden sich die eigentlichen Mikrokrystallite, die dem $\mu\text{c-Si:H}$ seinen Namen geben.

Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 4.2 zeigt einen 40x30nm großen Bereich aus einer $\mu\text{c-Si:H}$ -Schicht. Man erkennt, daß die (111)-Netzebenen benachbarter Kristallite unterschiedlich orientiert sind. Des weiteren sieht man, daß die Kristallite direkt aneinander stoßen, so daß die amorphen Bereiche zwischen den Kristalliten sehr dünn sind. Dies ist auch das Ergebnis detaillierterer Untersuchungen an einer Vielzahl von HRTEM-Aufnahmen [Luy97].

Den Übergang zwischen nahezu vollständig mikrokristallinem Material zu amorphem Silizium mit zunehmender Silankonzentration läßt sich an den Beugungsbildern für drei Proben der Serie A mit $f_s=1.5$, 2.25 und 3% in Abb.4.3 erkennen. Kristalline Bereiche erzeugen im Beugungsbild Ringe, deren Radien den reziproken Abständen der Netzebenen entsprechen. Jeder Kristallit erzeugt auf dem Ring diskrete Punkte, deren Lage von der

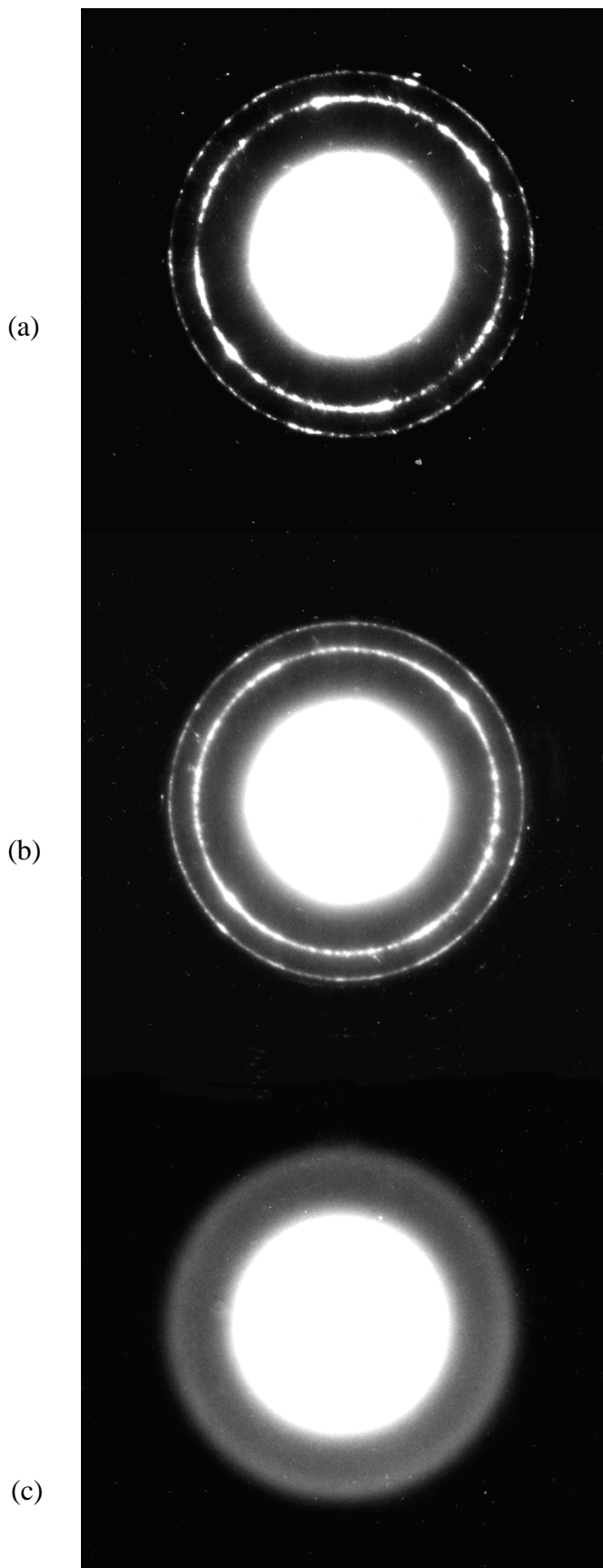


Abb. 4.3: Beugungsbilder von drei verschiedenen Proben hergestellt mit $f_s=1.5$ (a), 2.25 (b), und 3 % (c).

Orientierung des Kristalliten abhängen. Betrachtet man nun viele Kristallite mit regelloser Orientierung, so sieht man einen Ring gleichmäßiger Helligkeit. Hellere Stellen auf dem Ring entstehen entweder bei einer Ausrichtung der Kristallite in eine Vorzugsrichtung oder aus statistischen Gründen, wenn zu wenige durchstrahlt werden. Amorphe Proben zeigen dagegen keine deutlichen Strukturen im Beugungsbild, sondern führen zu diffusen, breiten Ringen.

Während bei $f_s=1.5\%$ noch kein amorpher Anteil zu sehen ist, zeigt sich bei der Probe mit $f_s=2.25\%$ schon deutlich die amorphe Komponente als diffusere hellere Bereiche zwischen den Beugungsringen der Kristallite. Das Beugungsbild zeigt weiterhin, daß die Kristallite regellos orientiert sind. Bei $f_s=3\%$ sind keine kristallinen Beugungsringe zu erkennen; die Probe ist vollständig amorph

Diese Abnahme der Kristallinität zeigt sich auch in den TEM-Aufnahmen. Dunkelfeldaufnahmen der Proben mit $f_s=1.5$ und 2.25% sind in der Abbildung 4.4 zu sehen. Der geringere Anteil an hellen $\langle 111 \rangle$ -Bereichen bei der 2.25% Probe deutet auf den niedrigeren kristallinen Gehalt hin. Die Größe der hellen Bereiche ist dagegen in beiden Fällen in etwa gleich. Das kolumnare Wachstum der Filme läßt sich in diesen

Bildern auch erkennen Die Bereiche mit $\langle 111 \rangle$ -Reflexen haben in Wachstumsrichtung eine deutlich größere Ausdehnung (200-500nm) als senkrecht dazu (10-30nm).

Auf eine Abbildung der entsprechenden Aufnahme der 3% Probe wurde verzichtet, da auf ihr keinerlei Kristallite zu erkennen sind.

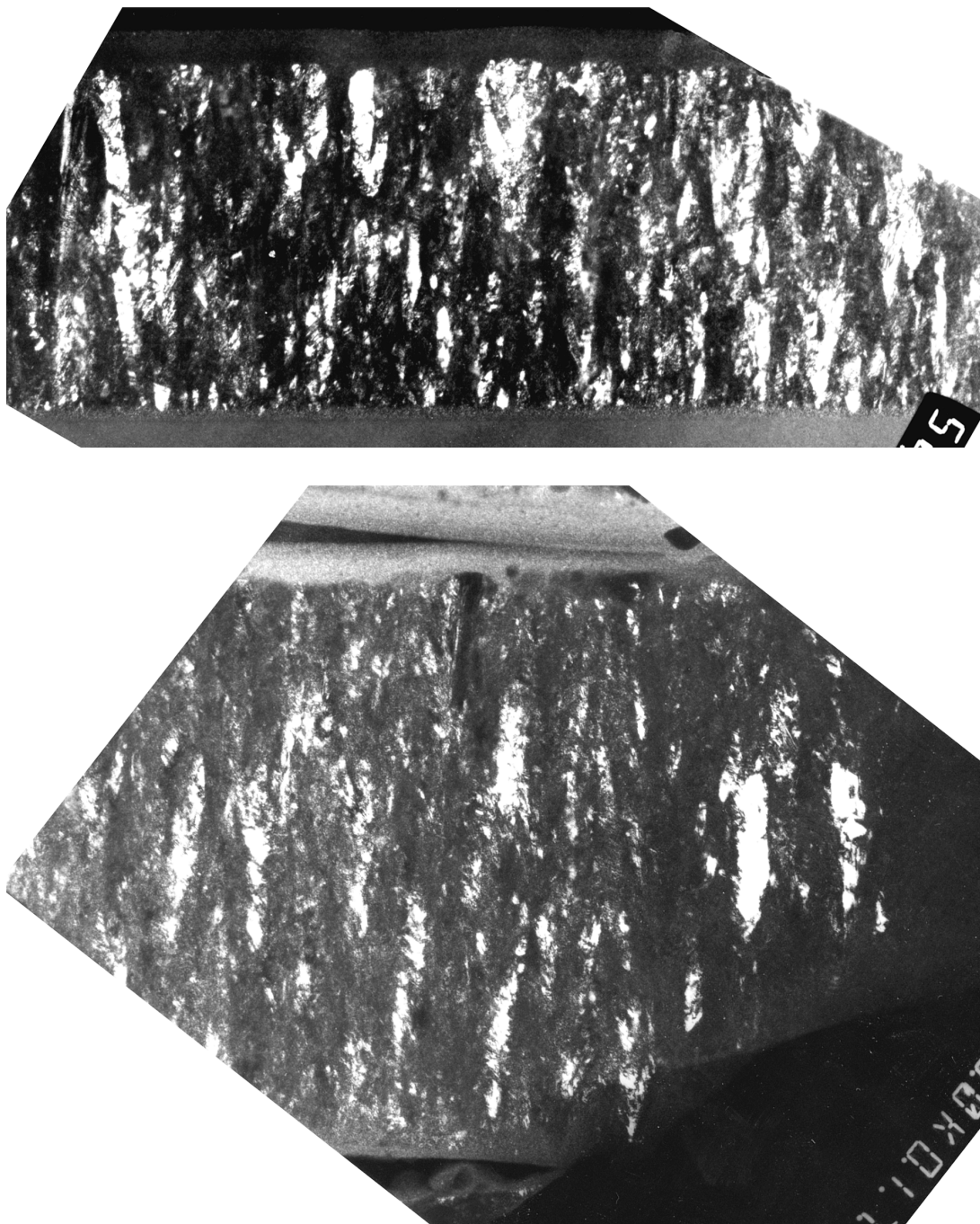


Abb. 4.4: Dunkelfeldaufnahmen der Proben mit $f_s=1.5$ (oben) und 2.25% (unten). 1cm entspricht 100nm.

- Ramanspektren

Für die semi-quantitative Bestimmung des kristallinen Anteils wurden die Proben mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht. Kristallines Silizium zeigt im Ramanspektrum eine scharfe Linie bei 520cm^{-1} , während in a-Si:H eine Breite Linie bei 480cm^{-1} zu sehen ist. Beide Komponenten sollten sich auch in mikrokristallinem Silizium finden. Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch zwei Spektren von Proben der Serie A mit $f_s=1$ und 2.25% . Es läßt sich deutlich erkennen, daß beim $\mu\text{c-Si:H}$ neben den beiden oben beschriebenen Linien ein weiterer Peak bei etwa 508cm^{-1} auftaucht (vgl. Abschnitt 3.1.2). Die Linie des kristallinen Siliziums bei 520cm^{-1} ist im $\mu\text{c-Si:H}$ immer verbreitert und häufig zu kleineren Werten hin verschoben, was in der Literatur auf einen Größeneffekt zurückgeführt wird, der die Gültigkeit der k-Auswahlregel bei der Ramanstreuung beeinflusst [Ric81]. Zur Bestimmung des kristallinen Intensitätsanteils χ_c nach Gleichung (3-1) wurde das gemessene Spektrum durch drei gaußförmige Linien angepaßt, wobei lediglich die Peaklage der amorphen Komponente bei 480cm^{-1} festgehalten wurde.

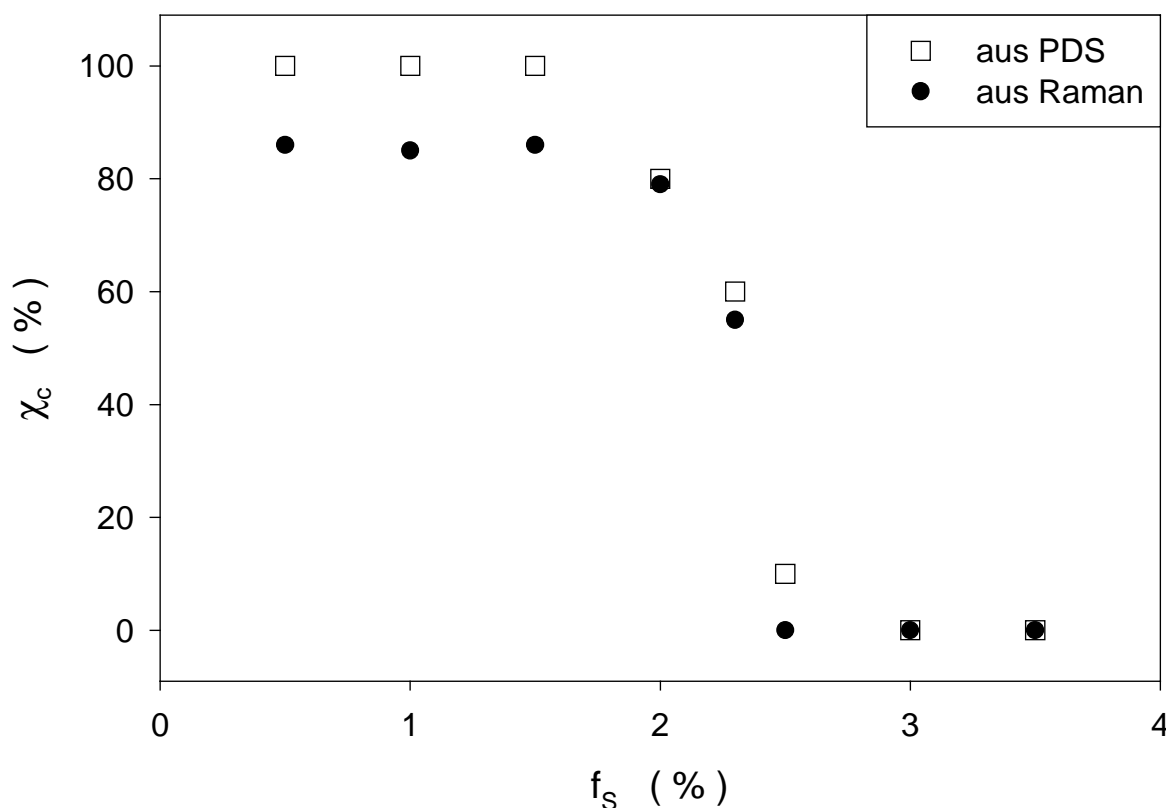


Abb. 4.5: Kristalliner Gehalt χ_c als Funktion des Silananteils f_s bei der Deposition ermittelt aus PDS- und Ramanmessungen.

Der Wert von χ_c für die Proben der Serie A ist als Funktion der Silankonzentration f_s in Abbildung 4.5 als gefüllte Kreise dargestellt. Da mit dieser Methode der kristalline Gehalt der

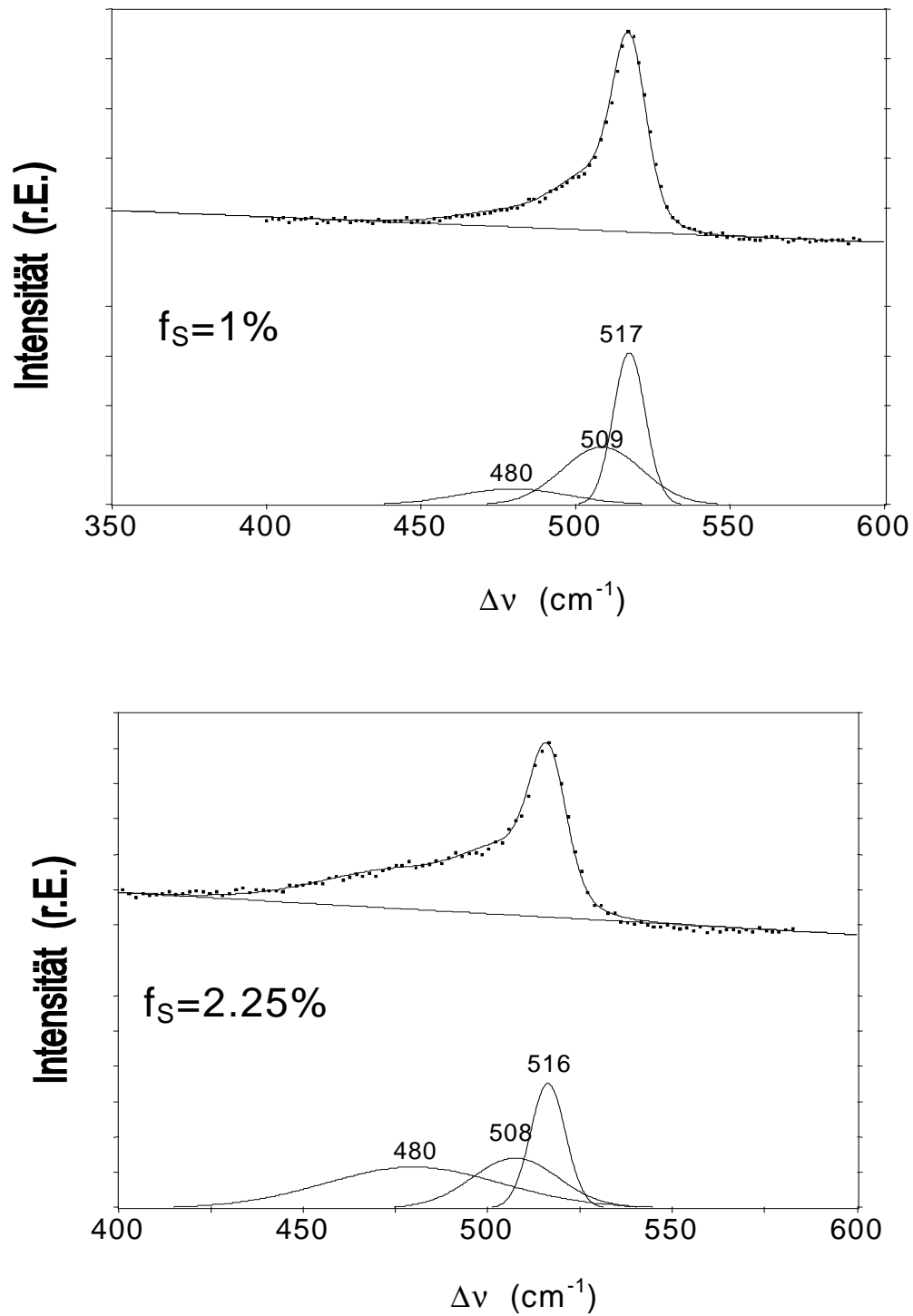


Abb. 4.6: Gemessene Ramanspektren (Punkte) und Fit der amorphen und kristallinen Anteile der Proben mit $f_s=1\%$ und 2.25% Silangehalt.

Proben wahrscheinlich unterschätzt wird [Hou98], charakterisiert ein χ_c von etwa 85% eine vollständig mikrokristalline Probe, bei der der amorphe Anteil im Ramanspektrum (15%) nicht durch Bereiche aus a-Si:H, sondern durch Korngrenzen hervorgerufen wird [Hap95]. Der Übergang von einem rein mikrokristallinen zu rein amorphem Wachstum erfolgt bei den verwendeten Depositionsbedingungen in einem sehr schmalen Bereich von f_s nahe 2.3%.

Die Untersuchungen an den dotierten Filmen der Serie B ergaben Werte für χ_c zwischen 83 und 87%, d.h. diese Filme sind alle nahezu vollständig mikrokristallin unabhängig von der Dotierung.

- Röntgenbeugung

Mit der Röntgenbeugung wurden einige ausgewählte Filme beider Probenserien untersucht und mit Hilfe der Scherrer-Formel (3-3) die mittlere Kristallitgröße δ bestimmt.

Trotz des kleinen gewählten Einfallswinkels wird das Spektrum bei den untersuchten dünnen Filmen vom Signal des Substrats dominiert. Das als Substrat verwendete Corningglas zeigt als amorphes Material eine breite Verteilung ($\text{FWHM}_{\text{Substrat}} \approx 10^\circ$) mit einem Maximum bei $2\Theta = 27^\circ$. Der (111)-Reflex des Siliziums liegt bei 28.5° und ist aufgrund des bevorzugten Wachstums in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, das weiter unten diskutiert wird, nur schwach ausgeprägt. Deshalb wurde hier der $\langle 220 \rangle$ -Reflex zur Auswertung herangezogen, der bei $2\Theta = 47.2^\circ$ liegt. Es ist bekannt, daß die Auswertung einer Kristallitgröße nach der Scherrer-Formel an unterschiedlichen Peaks zu verschiedenen Ergebnissen führen kann [Vep91]. Eine Vergleich der Kristallitgrößen, die an demselben Reflex gewonnen wurden, sollte jedoch möglich sein.

Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Kristallitgröße in mikrokristallinen Silizium eine weite Verteilung innerhalb eines Films aufweist. Die mit der Scherrer-Formel ermittelte Kristallitgröße wird durch die Kristallite bestimmt, die den größten Volumenanteil im Material einnehmen; man erhält also eine mittlere volumenbezogene Kristallitgröße.

Einen Ausschnitt aus dem Beugungsspektrum der mikrokristallinen Probe mit $f_s = 1.5\%$ der Serie A zeigt Abbildung 4.7. Der Peak bei $2\Theta = 47.2^\circ$ ist gegenüber dem von Silizium-Pulver deutlich verbreitert. Die Halbwertsbreite FWHM wurde durch das Anfitten der Meßdaten mit einem Lorentz-Profil gewonnen. Sie beträgt bei dieser Probe 0.37° im Unterschied zu 0.08° für das Silizium-Pulver. Damit ergibt sich aus (3-3) ein Wert für die Kristallitgröße δ von 26nm.

Die δ -Werte aller untersuchten Proben liegen im Bereich 16-26nm. Es zeigt sich kein systematischer Zusammenhang zwischen δ und der Silankonzentration f_s und auch keine Abhängigkeit von der Dotierung im untersuchten Bereich. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Untersuchung bleibt also festzustellen, daß eine höhere Silankonzentration im Prozeßgas zwar den kristallinen Anteil des Films erniedrigt, die Kristallitgröße jedoch nicht meßbar beeinflußt. Einen Einfluß auf die Kristallitgröße haben jedoch die Substrattemperatur [Vep91] und die Plasmaanregungsfrequenz [Luy97], also Parameter, die bei den hier untersuchten Filmen konstant gehalten wurden.

Betrachtet man die TEM-Aufnahme in Abbildung 4.2, so erscheinen die hier bestimmten mittleren Kristallitgrößen ($\delta \approx 16-26\text{nm}$) als zu groß. Auch beim Vergleich mit Ergebnissen in der Literatur [Hou98] kommt man zu diesem Schluß. Houben et al. [Hou98] haben $\mu\text{c-Si:H}$ -Filme, die in einem VHF-Plasma ($f=94.7\text{MHz}$) hergestellt wurden, untersucht. Mit dieser Technik ergeben sich größere Kristallite als mit der hier verwendeten HF-Technik [Fin94]. Durch Ausmessen der Ausdehnungen von jeweils ca. 300 Kristalliten pro Film fanden sie,

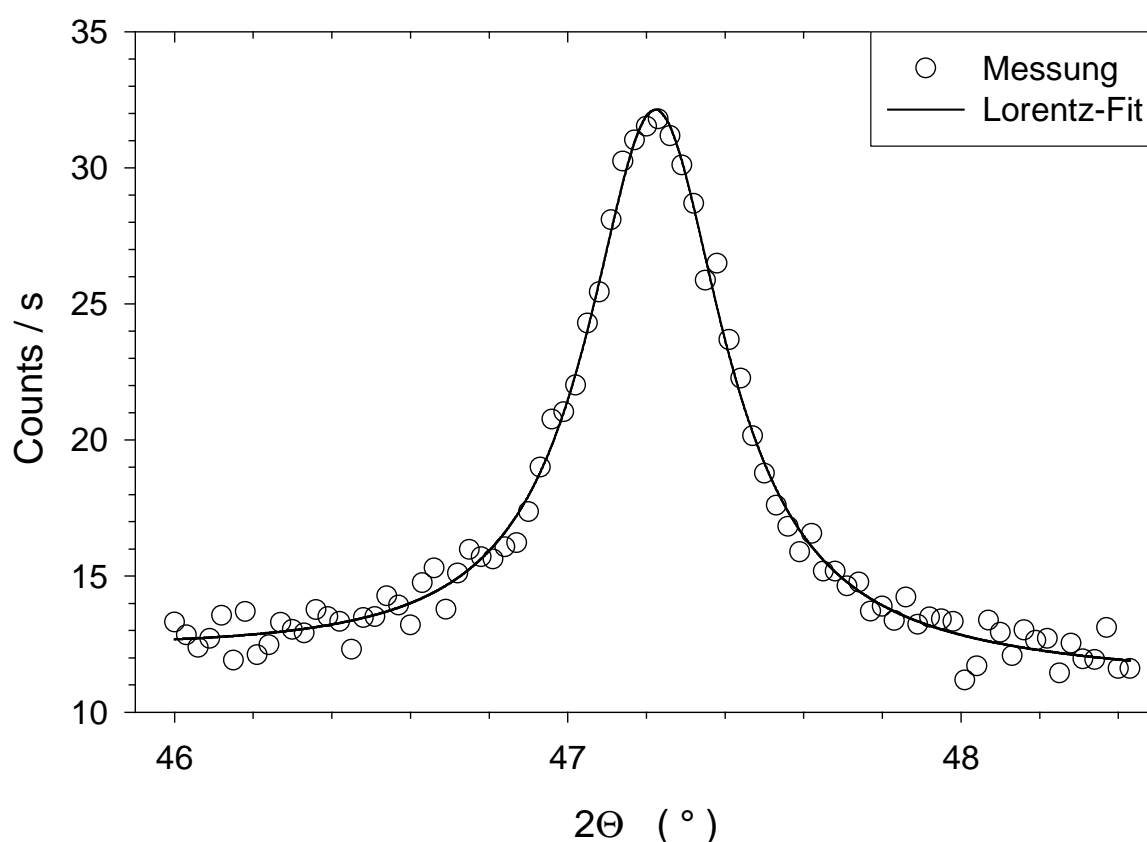


Abb. 4.7: Das Röntgenbeugungsspektrum der Probe mit $f_s=1.5\%$ im Bereich des (220)-Peaks mit dem dazugehörigen Fit durch ein Lorentzprofil.

abhängig von den Depositionsparametern, δ -Werte zwischen 8 und 12nm. Im folgenden wird deshalb angenommen, daß die mittlere Kristallitgröße der hier untersuchten Proben etwa 10nm beträgt. Die größeren Werte von δ aus dem Röntgendiffraktogrammen sind wahrscheinlich eine Folge des kolumnaren Wachstums der Schichten [Bis86, Hou98]. Dieses ist verbunden mit einem bevorzugten Wachstum in $\langle 110 \rangle$ -Richtung, das sich in einer starken Überhöhung des $\langle 220 \rangle$ -Reflexes äußert [Kak91]. Aus diesen Gründen wird in der weiteren Diskussion als Wert für die mittlere Kristallitgröße $\delta=10\text{nm}$ angenommen.

4.2 Optische Eigenschaften

- Photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS)

Die Meßpunkte in Abbildung 4.8 zeigen die normierten PDS-Spektren von drei mit unterschiedlichem Silangehalt hergestellten Siliziumfilmen der Serie A. Für Signale, die kleiner als ein Drittel des Sättigungswertes α_s sind (in Abbildung 4.8: $\alpha_s \approx 10^4 \text{cm}^{-1}$), geben diese Spektren die optische Absorptionskonstante α als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ bei Raumtemperatur wieder. Die wellige Struktur der Kurven ist bedingt durch Interferenzeffekte in den dünnen Schichten infolge von Vielfachreflektionen.

Die Probe mit $f_s=1.5\%$ repräsentiert vollständig mikrokristallines Material. Die Form des Spektrums erinnert grob an das Absorptionsspektrum von einkristallinem Silizium [Wea79], dessen Verlauf zum Vergleich in Abbildung 4.8 als durchgezogene Kurve eingetragen ist. Ein wichtiger Unterschied ist der im gesamten Spektralbereich höhere Absolutwert der optischen Absorption des $\mu\text{c-Si:H}$. Diese erhöhte Absorption ist vielfach untersucht worden und wird durch Streuung an inneren Oberflächen, Änderung der optischen Übergangswahrscheinlichkeit durch innere Verspannungen und Oberflächenatome sowie erhöhte Absorption im höherenergetischen Bereich durch amorphe Anteile gedeutet [Bec96].

Die Probe mit $f_s=3\%$, die sich in den strukturellen Untersuchungen als vollständig amorph erwies, zeigt auch im Absorptionsspektrum das typisch amorphe Verhalten. Charakteristisch hierfür ist der exponentielle Anstieg der Absorption im Bereich 1.4-1.9eV, die als Urbachkante oder Urbach-Tail bezeichnet wird. Im niederenergetischen Bereich schließt sich daran eine Schulter an, die durch Defektabsorption bedingt ist und deren Höhe α_D mit der über das Volumen gemittelten Defektdichte N_D zusammenhängt [Wil97]. Der hier beobachtete Wert von $\alpha_D \approx 3 \text{cm}^{-1}$ bei $h\nu \approx 1.3 \text{eV}$ entspricht der mittleren Defektdichte

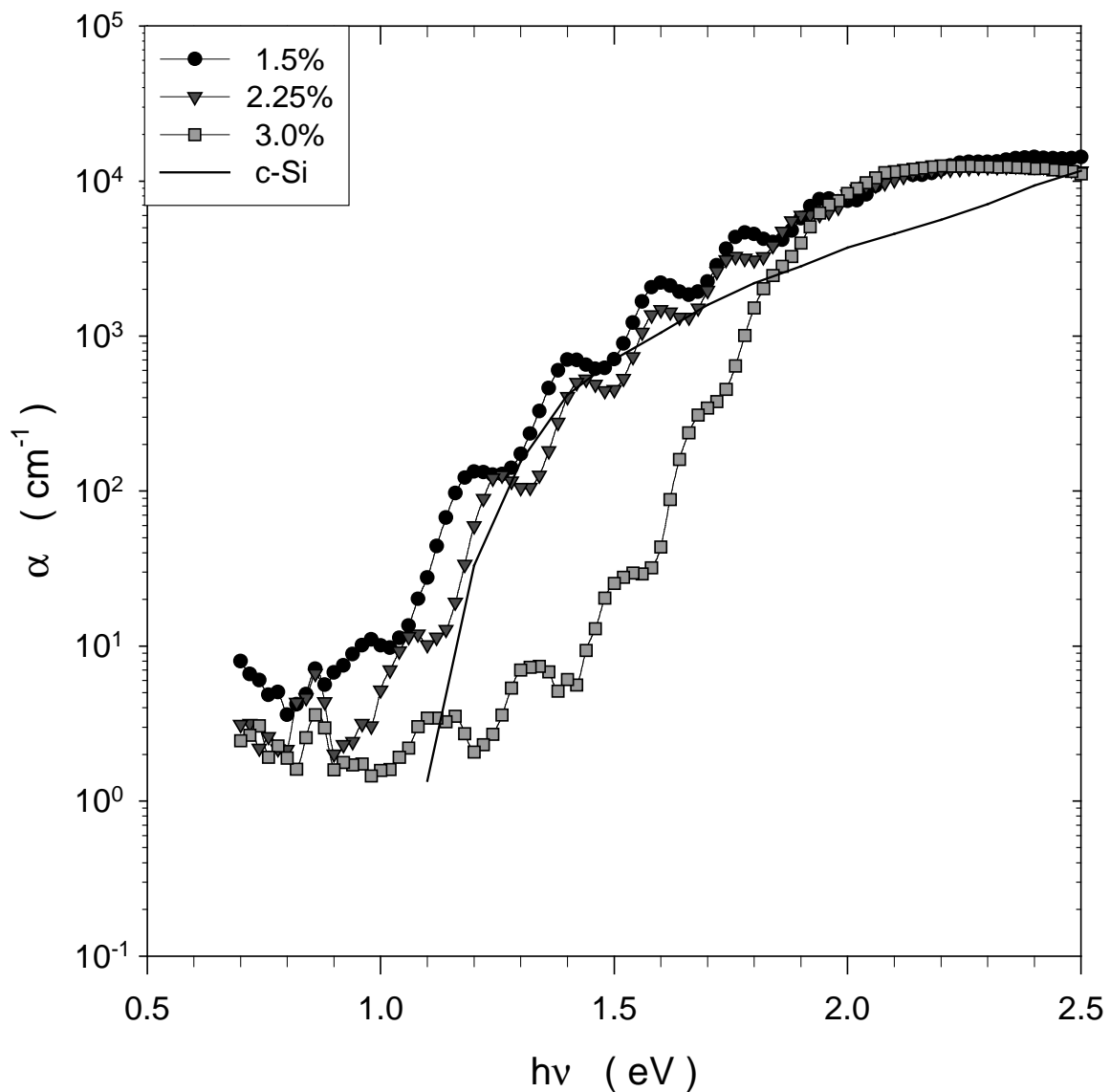


Abb. 4.8: Der optische Absorptionskoeffizient α aus PDS-Messungen für Proben, die mit unterschiedlichem Silangehalt f_s hergestellt wurden. Die durchgezogene Linie zeigt zum Vergleich das Spektrum von einkristallinem Silizium.

$N_D \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Auch bei den Spektren der $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben ist unterhalb $h\nu \approx 1 \text{ eV}$ eine Schulter von $\alpha(h\nu)$ zu beobachten. Die möglichen Ursachen dieser Schulter werden im Zusammenhang mit den Photoleitungsspektren diskutiert.

Im Bereich $h\nu > 1.8 \text{ eV}$, in dem sich das PDS-Signal sättigt, weil das eingestrahlte Licht vollständig in der Schicht absorbiert wird, haben Transmissionsmessungen einen weiter steigenden Verlauf für amorphes [Pie87] und mikrokristallines [Van97] Silizium ergeben. Die Absorption in a-Si:H nimmt hier wesentlich stärker zu als in c-Si und $\mu\text{c-Si:H}$, jedoch nicht mehr exponentiell wie im Bereich der Urbachkante [Pie87].

Aus den Spektren von mikrokristallinen Proben, die einen amorphen Anteil besitzen, läßt sich eine Abschätzung des kristallinen Gehalts χ_c vornehmen. Vergleicht man das Spektrum der Probe mit $f_s=2.25\%$ mit dem der vollständig mikrokristallinen Probe ($f_s=1.5\%$), so erkennt man, daß das letztere Spektrum im Energiebereich 1.2-1.8eV gegenüber dem der vollständig mikrokristallinen Probe nach unten verschoben ist. Dieser Verschiebung auf der logarithmischen Skala entspricht ein bestimmtes Verhältnis der α -Werte, das als Verhältnis der kristallinen Volumenanteile der beiden Proben gedeutet werden kann. Setzt man für die vollständig mikrokristallinen Proben $\chi_c=100\%$, so ergeben sich aus den PDS-Spektren Werte für χ_c , die in Abbildung 4.5 als Rechtecke dargestellt sind. Berücksichtigt man die in Abschnitt 4.1 erwähnte systematische Unterschätzung von χ_c aus den Ramanspektren, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Meßergebnisse für χ_c .

- Photoleitungsspektren (CPM)

Wie im Abschnitt 3.2.2 erläutert wurde, kann zur Bestimmung des optischen Absorptionskoeffizienten α auch die Photoleitungsspektroskopie nach der Constant Photocurrent Method (CPM) angewendet werden. Ein Vergleich der so erhaltenen Spektren mit denen aus der PDS für zwei Proben der Serie A mit $f_s=1.5$ und 3% zeigt Abbildung 4.9. Bei den CPM-Spektren sind die Interferenzstrukturen weniger stark ausgeprägt als bei der PDS-Messung. Das rührt daher, daß die Halbwertsbreite der für die CPM-Messungen verwendeten Interferenzfilter etwa 50meV beträgt und damit vergleichbar ist mit der Breite der Interferenzstrukturen.

Die CPM-Spektren der mikrokristallinen Probe ($f_s=1.5\%$) entsprechen im Energiebereich oberhalb von 1.1eV den Ergebnissen aus den PDS-Messungen. Unterhalb dieser Energie fallen die Werte aus dem CPM-Spektrum weiter ab, während in der PDS-Messung eine Schulter auftritt. Eine mögliche Ursache dieses Verhaltens ist, daß Licht dieses $h\nu$ -Bereichs im Corningglassubstrat absorbiert wird. Zum Photostrom und damit zu CPM-Spektrum tragen nur solche Absorptionsprozesse bei, durch die Ladungsträger in der Probe erzeugt werden. Im Gegensatz zur PDS kann deshalb $\alpha(h\nu)$ nicht durch die Absorption des Substrats verfälscht werden. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß das CPM-Spektrum den wahren Verlauf von $\alpha(h\nu)$ bei niedrigen Photonenenergien wiedergibt.

In diesem Spektrum gibt es keinen Hinweis auf einen Beitrag von Defekten zu $\alpha(h\nu)$. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß Defekte in $\mu c\text{-Si:H}$ zur Absorptionsschulter im PDS-Signal beitragen. Diese würden dann wie beim $a\text{-Si:H}$ [Pie87] an

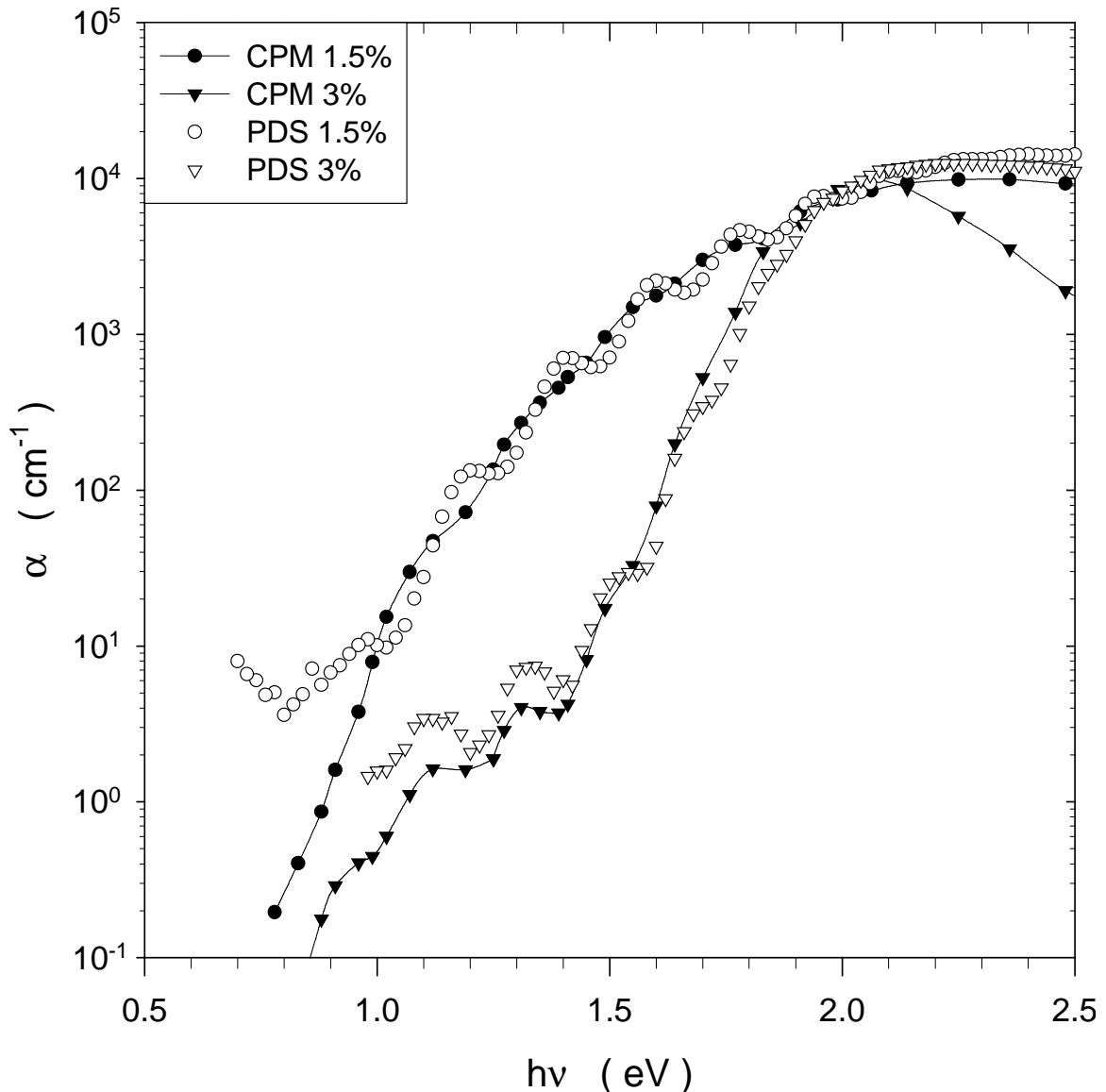


Abb. 4.9: Vergleich des optischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(h\nu)$ aus PDS- und CPM-Messungen für eine mikrokristalline ($f_s=1.5\%$) und eine amorphe Probe ($f_s=3\%$).

der Probenoberfläche und/oder an der Grenzfläche zum Substrat lokalisiert sein. Solche defektreichen Grenzschichten tragen aufgrund ihrer niedrigeren Photoleitfähigkeit wenig zum Photostrom bei und sind deshalb im CPM-Spektrum kaum zu sehen. Bei CPM-Untersuchungen an VHF- $\mu\text{c-Si:H}$ Proben ist eine erhöhte Absorption unterhalb von $h\nu \approx 0.9\text{eV}$ beobachtet und der Defektabsorption zugeschrieben worden [Bec96, Van97]. Ein solches Verhalten konnte bei den hier untersuchten mikrokristallinen Proben nicht festgestellt werden. Klare Hinweise auf eine Defektabsorption sind bei der amorphen Probe ($f_s=3\%$) im Bereich $h\nu < 1.5\text{eV}$ zu sehen. Die Höhe der Defektschulter ist bei CPM etwas niedriger als bei PDS,

was in der Literatur [Pie87] durch eine erhöhte Defektdichte an der Oberfläche erklärt wird. Dafür spricht auch die Abnahme der α -Werte der amorphen Probe aus der CPM-Messung bei hohen Photonenenergien ($h\nu > 2\text{eV}$). Hier wird aufgrund der hohen Absorption das eingestrahlte Licht bereits in der Nähe der Oberfläche vollständig absorbiert. Da dort das $\mu\tau$ -Produkt niedriger als im Volumen ist, nehmen die ermittelten α -Werte mit wachsendem $h\nu$ ab.

Beim amorphen Silizium kommt es bei längerer Belichtung zu einer Abnahme von Dunkel- und Photoleitfähigkeit. Bei diesem, nach seinen Entdeckern benannten Staebler-Wronski Effekt [Sta77], werden durch die absorbierten Photonen zusätzliche Defekte in der Bandlücke erzeugt. Dies läßt sich im CPM-Spektrum durch eine erhöhte Defektabsorption erkennen. Auch bei den amorphen Proben der Serie A ($f_s \geq 2.5\%$) tritt der Staebler-Wronski Effekt auf. In einem Alterungsexperiment wurden die Proben dazu Stunden mit einem angenäherten Sonnenspektrum (AM1.5) beleuchtet. Bei den amorphen Proben wurde die Dunkelleitfähigkeit dadurch um den Faktor 80 erniedrigt, und die Defektabsorption im CPM-Spektrum nahm um den Faktor 2 zu. Bei mikrokristallinen Proben ($f_s \leq 2.25\%$) konnte dagegen keine solche Lichtalterung festgestellt werden. Weder in der Dunkelleitfähigkeit noch im Absorptionsspektrum konnten nach intensiver Beleuchtung ($t=10\text{h}$) meßbare Änderungen festgestellt werden.

4.3 Transporteigenschaften

4.3.1 Dunkelleitfähigkeit

Abbildung 4.11 zeigt die Dunkelleitfähigkeit σ_d und die Photoleitfähigkeiten σ_R und σ_W bei $T=300\text{K}$ von nominell undotierten $\mu\text{c-Si:H}$ Filmen, die mit variablem Silagehalt f_S abgeschieden wurden (Serie A). Beleuchtung mit rotem Licht der Energie 2eV und der Photonenflußdichte $\Phi=4\cdot 10^{15}\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ergab σ_R . Das weiße Licht, mit dem σ_W bestimmt wurde, entspricht in seiner Intensität etwa dem Sonnenspektrum AM1.5.

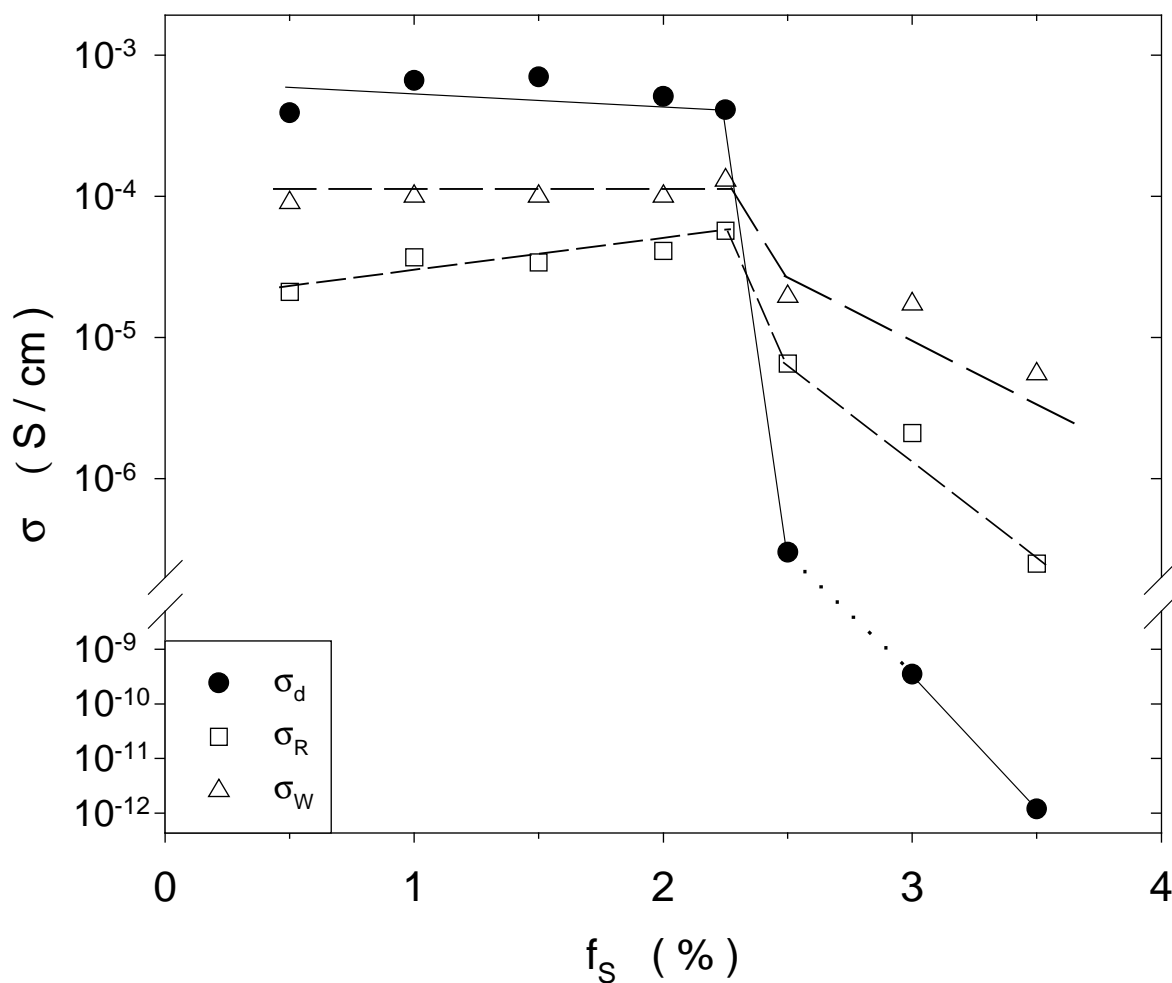


Abb. 4.11: Dunkel- und Photoleitfähigkeit der undotierten Proben (Serie A) bei Raumtemperatur als Funktion des Silagehalts f_S . Erläuterungen siehe Text

Man sieht, daß unterhalb von $f_S=2.2\%$ die Dunkelleitfähigkeit annähernd konstant ist mit Werten von einigen 10^{-4}S/cm . Bei weiterer Erhöhung der Silankonzentration fällt die Dunkelleitfähigkeit steil auf Werte ab, die typisch für amorphes Silizium sind. Dieses Verhalten ist korreliert mit den strukturellen Eigenschaften aus Abschnitt 4.1, wo eben bei dieser Schwelle der Übergang von der mikrokristallinen zur amorphen Struktur erfolgt. Die Änderung der Photoleitfähigkeiten σ_R und σ_W zeigen qualitativ denselben Verlauf wie σ_d , jedoch ist der Sprung bei $f_S=2.25\%$ wesentlich geringer. Es fällt auf, daß die hochohmigen

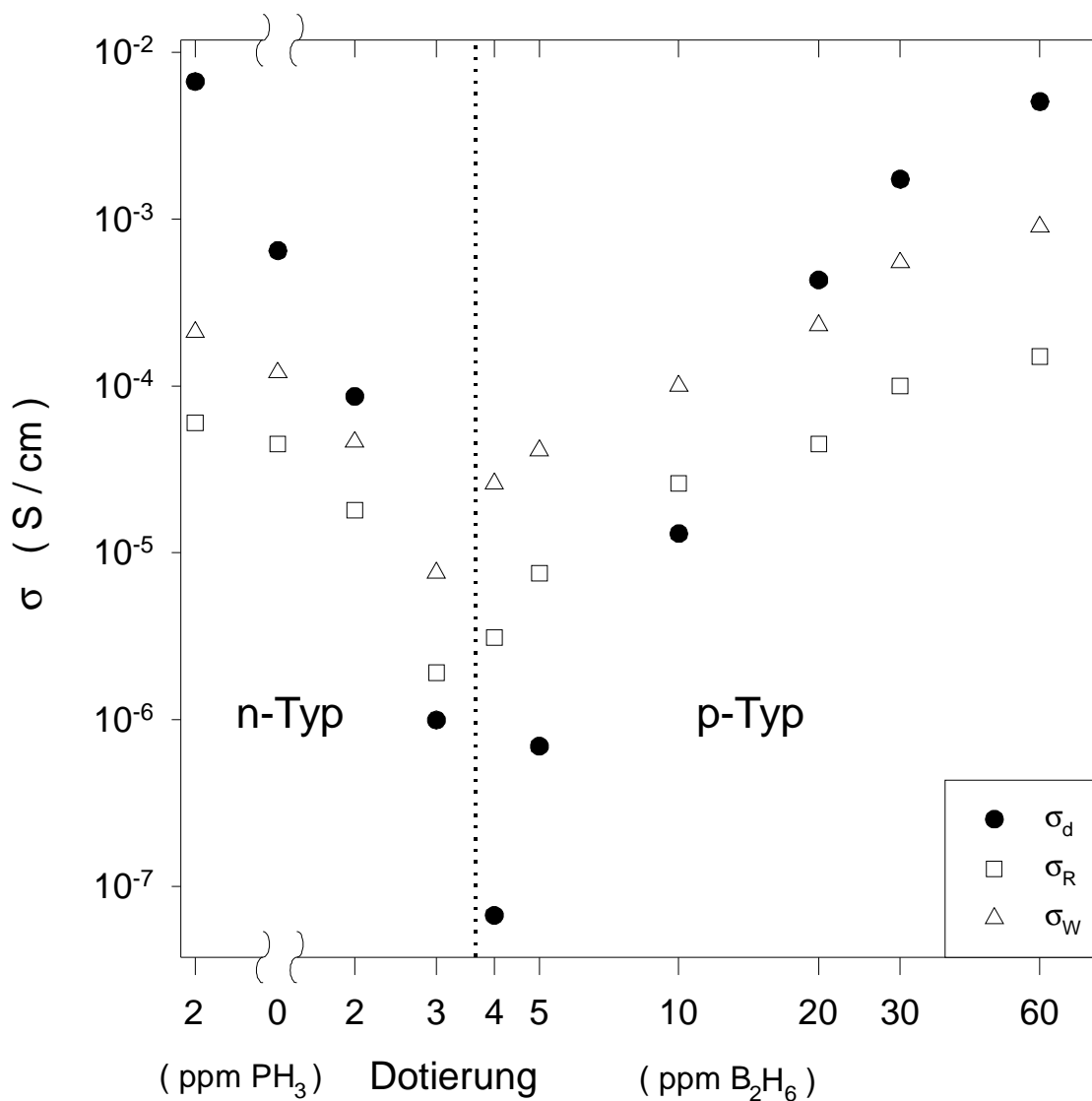


Abb. 4.12: Dunkel- und Photoleitfähigkeiten der dotierten Proben der Serie B bei Raumtemperatur. Die gepunktete Linie zeigt den Übergang zwischen n- und p-Leitung an.

amorphen Proben zwar niedrigere Dunkel- und Photoleitfähigkeiten, aber eine weitaus höhere Photoempfindlichkeit (σ_p/σ_d) als die mikrokristallinen Filme haben. Bei den letzteren sind zwar σ_R und σ_W kleiner als σ_d , aber die Absolutwerte sind erheblich höher als in den amorphen Filmen.

Der hohe Wert der Dunkelleitfähigkeit wurde lange Zeit als charakteristisch für $\mu\text{-Si:H}$ angesehen. Neuere Arbeiten [Tor96] haben jedoch gezeigt, daß durch eine Reduktion des Sauerstoffeinbaus während der Deposition die Dunkelleitfähigkeit auf Werte im Bereich 10^{-7}S/cm gesenkt werden kann. Dies deutet darauf hin, daß der Einbau von Sauerstoff zur Bildung von Donator-Zuständen führt. Eine SIMS-Messung an der 1.5%-Probe aus Serie A ergab in der Tat eine relativ hohe Sauerstoffkonzentration von $8 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ im Filminneren. Diese ist typisch für Abscheidungen in Hochvakuum-Anlagen. Nur bei Verwendung von Ultrahochvakuum-Apparaturen [Tor96] können wesentlich niedrigere Sauerstoffkonzentra-

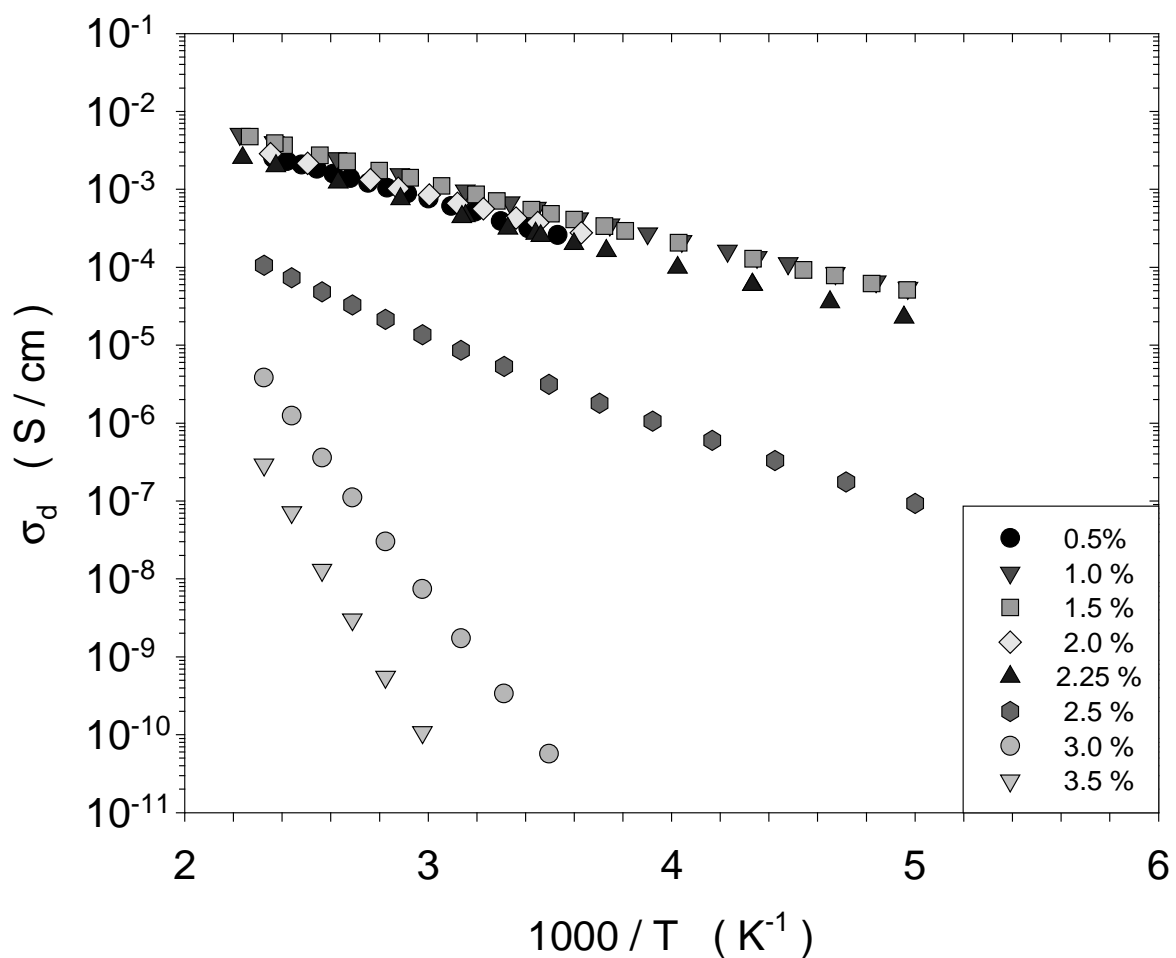


Abb. 4.13: Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_d aller undotierten Proben, die mit unterschiedlichem Silagehalt f_s hergestellt wurden.

tionen (ca. 10^{18} cm^{-3}) und niedrigere Werte von σ_d erreicht werden.

In Abbildung 4.12 sind die Werte von σ_d , σ_R und σ_W für die dotierten Proben der Serie B mit einem konstanten Silangehalt von $f_S=1.5\%$ aufgetragen. Man erkennt, daß die n-Leitung des undotierten Materials (0ppm) mit wachsender Dotierung mit Diboran immer stärker kompensiert wird und bei 4ppm B_2H_6 einen minimalen Wert erreicht. Bei weiterer Zunahme der Dotierung nimmt die Leitfähigkeit wieder zu. Die Ergebnisse der Thermokraftmessungen aus Abschnitt 4.3.3 zeigen, daß ab einer Dotierkonzentration von 4ppm B_2H_6 die Proben p-leitend sind. Somit ist der Anstieg der Leitfähigkeit durch die Zunahme der Konzentration von Akzeptoren bedingt. Sowohl bei n- als auch bei p-leitenden Proben nehmen die Photoleitfähigkeiten σ_R und σ_W mit wachsender Dunkelleitfähigkeit zu. Das zeigt an, daß die Lebensdauer der Ladungsträger um so höher ist, je näher das Fermi-niveau bei der jeweiligen Bandkante liegt. Ein solches Verhalten ist auch vom amorphen Silizium her bekannt [And77,

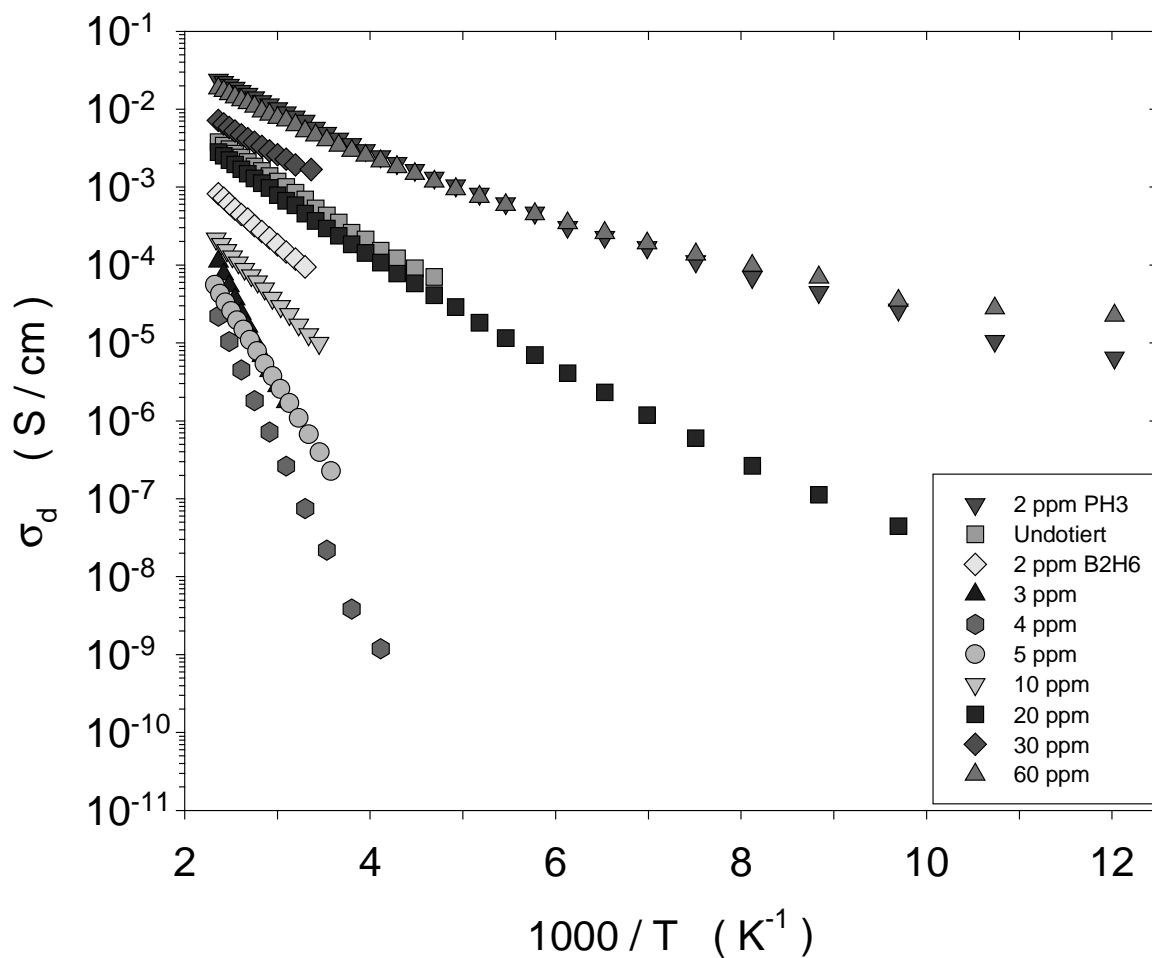


Abb. 4.14: Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_d aller dotierten Proben mit einem Silangehalt von 1.5%.

Fri92] und ist auch für mikrokristallines Silizium, das mit der Hot-Wire Technik hergestellt wurde, berichtet worden [Brü98]. Dieses Verhalten läßt vermuten, daß eine Verschiebung des Fermi-niveaus aus der Gapmitte heraus, eine Besetzung von tiefen Zentren mit Majoritätsladungsträgern zur Folge hat, wodurch diese nicht mehr unmittelbar als Rekombinationszentren zur Verfügung stehen.

Im Bereich des Leitfähigkeitsminimums haben die Proben eine hohe Photoempfindlichkeit

Silangehalt f_S	σ_d (S / cm)	σ_0 (S / cm)	E_{σ} (meV)
0.5 %	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.28	171
1.0 %	$6.6 \cdot 10^{-4}$	0.25	154
1.5 %	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.27	156
2.0 %	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.18	155
2.25 %	$4.3 \cdot 10^{-4}$	0.13	156
2.5 %	$3.0 \cdot 10^{-7}$	0.11	259
3.0 %	$2.9 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^4$	813
3.5 %	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$6.3 \cdot 10^5$	1055

Dotierung

2 ppm PH₃	$6.7 \cdot 10^{-3}$	0.54	114
Undotiert	$6.5 \cdot 10^{-4}$	0.27	156
2 ppm B₂H₆	$8.6 \cdot 10^{-5}$	0.20	201
3 ppm B₂H₆	$9.9 \cdot 10^{-7}$	70.1	490
4 ppm B₂H₆	$6.7 \cdot 10^{-8}$	13.9	494
5ppm B₂H₆	$6.9 \cdot 10^{-7}$	1.43	376
10 ppm B₂H₆	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0.15	242
20 ppm B₂H₆	$4.3 \cdot 10^{-4}$	0.26	166
30 ppm B₂H₆	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.27	134
60 ppm B₂H₆	$5.1 \cdot 10^{-3}$	0.41	113

Tab. 4.1: Übersicht über die experimentell ermittelten Parameter der Dunkelleitfähigkeit. Erläuterungen siehe Text

($\sigma_w/\sigma_d > 100$). Diese Proben werden deshalb bei den Photoleitfähigkeitsmessungen in Abschnitt 4.3.4 genauer untersucht.

Die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit der beiden Probenserien A und B ist in den Abbildungen 4.13 und 4.14 dargestellt. Bei den mikrokristallinen Proben ($f < 2.25\%$) liegen die Temperaturabhängigkeiten nahe beisammen. Man erkennt daß kein einfach aktiviertes Verhalten vorliegt, die Kurven werden mit sinkender Temperatur flacher. Dieses Verhalten ist bei Proben mit hoher Leitfähigkeit am deutlichsten zu sehen. Trotz der Krümmung der experimentellen Kurven werden in der Literatur häufig Aktivierungsenergien der Dunkelleitfähigkeit angegeben. Diese werden i.a. im Temperaturbereich oberhalb 300K ermittelt, in dem die Kurven sich näherungsweise durch die Formel

$$\sigma_d = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (4-2)$$

beschreiben lassen. Die so ermittelten Werte für den Vorfaktor σ_0 und die Aktivierungsenergie E_σ sowie der Wert von σ_d für $T=300K$ sind für die untersuchten Proben

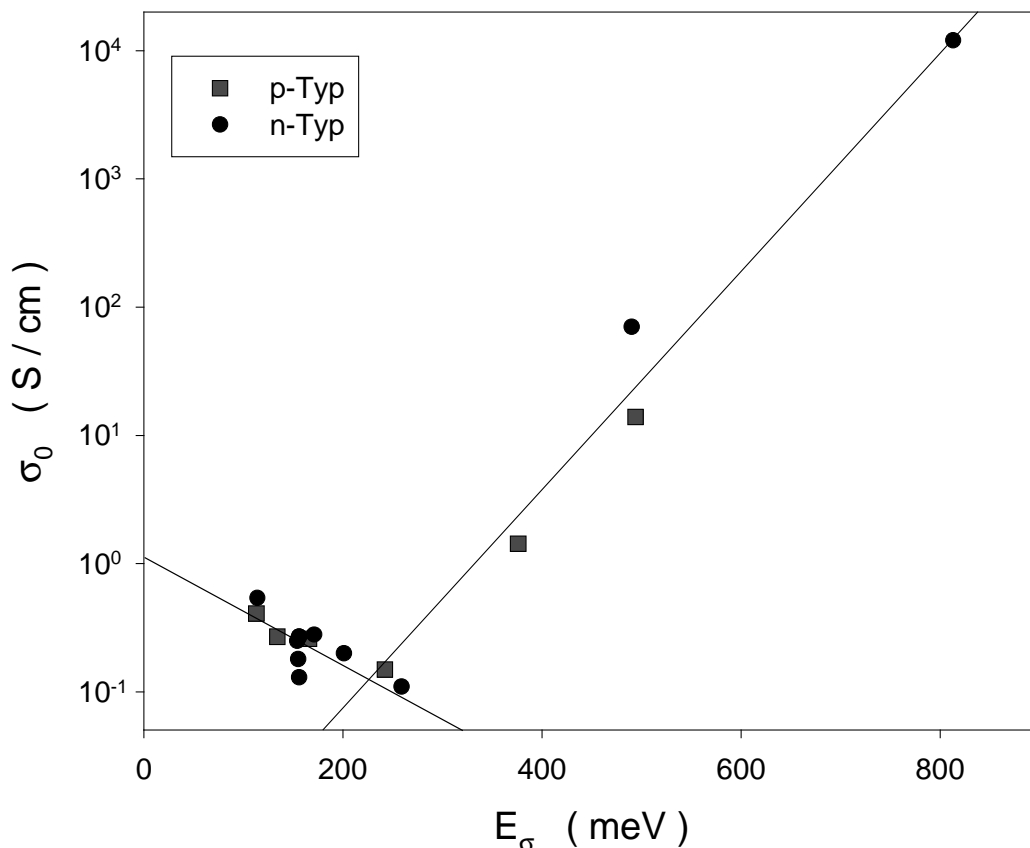


Abb. 4.15: Zusammenhang zwischen Vorfaktor σ_0 und Aktivierungsenergie E_σ der Dunkelleitfähigkeit aller untersuchten Proben bei Temperaturen oberhalb von $T=300K$

in Tabelle 4.1 aufgelistet. Wie auch beim amorphen Silizium [Bey77] sind σ_0 und E_σ miteinander korreliert. Aus Abbildung 4.15 ist zu ersehen, daß für $E_\sigma > 0.2\text{eV}$ eine Meyer-Neldel Beziehung [Mey37] vorliegt. Darunter versteht man den empirischen Zusammenhang der beiden Größen gemäß

$$\sigma_0 = C \exp\left(\frac{E_\sigma}{E_0}\right). \quad (4-3)$$

Man findet hier für $E_\sigma > 0.2\text{eV}$ $C = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{S/cm}$ und $E_0 = 271\text{meV}$. Für $E_\sigma < 0.2\text{eV}$ liegt dagegen ein Anti-Meyer-Neldel Verhalten (negative Steigung) vor mit $C = 1.1\text{S/cm}$ und $E_0 = -545\text{meV}$ auftritt.

Für a-Si:H beträgt $E_0 = 400\text{meV}$ [Ove89]. Für dieses Material ist das Meyer-Neldel Verhalten durch eine statistische Verschiebung der Fermienergie erklärt worden. Wegen der Bandausläufer in a-Si:H ist auch ein Anti-Meyer-Neldel Verhalten bei kleinem E_σ denkbar [Ove89],

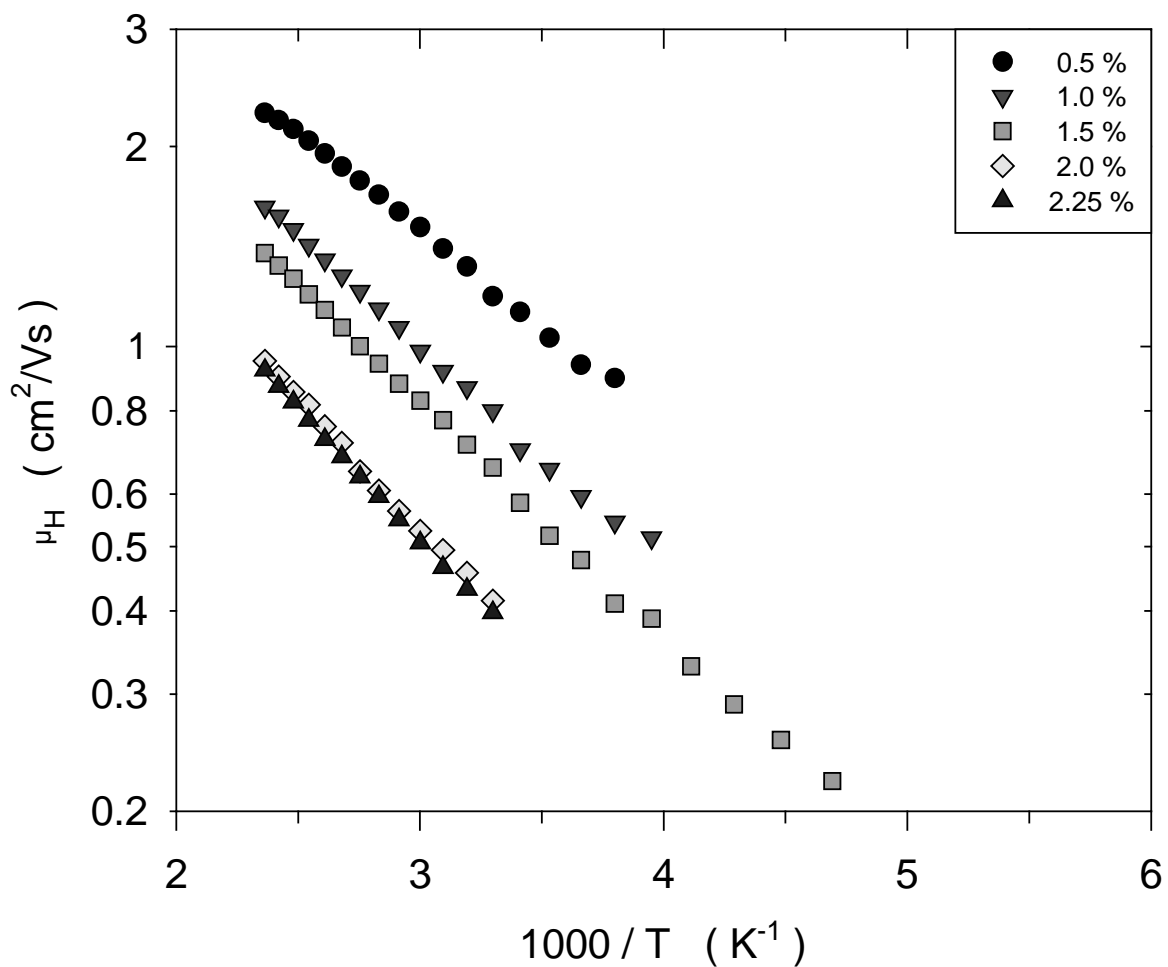


Abb. 4.16: Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit μ_H von undotierten Proben, die mit unterschiedlichem Silangehalt f_S hergestellt wurden.

allerdings wurde es im a-Si:H nicht beobachtet. Es stellt sich die Frage, ob sich das hier beobachtete Verhalten des $\mu\text{-Si:H}$ durch eine Beschreibung des Transports wie im amorphen Silizium verstehen läßt. Darauf wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen.

4.3.2 Hall-Beweglichkeit und effektive Ladungsträgerdichte

Eine charakteristische Eigenschaft des amorphen Siliziums (a-Si:H) ist das anomale Vorzeichen des Hall-Koeffizienten [Ove89]. Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten mikrokristallinen Proben zeigten dagegen ein normales Verhalten (- für n-leitende Proben, + für p-leitende). An den amorphen Proben der Serie A konnten keine Hall-Effekt Messungen durchgeführt werden, da die Probenwiderstände zu groß waren.

In den Abbildungen 4.16 und 4.17 ist die nach Gleichung (3-14) ermittelte Hall-Beweglichkeit

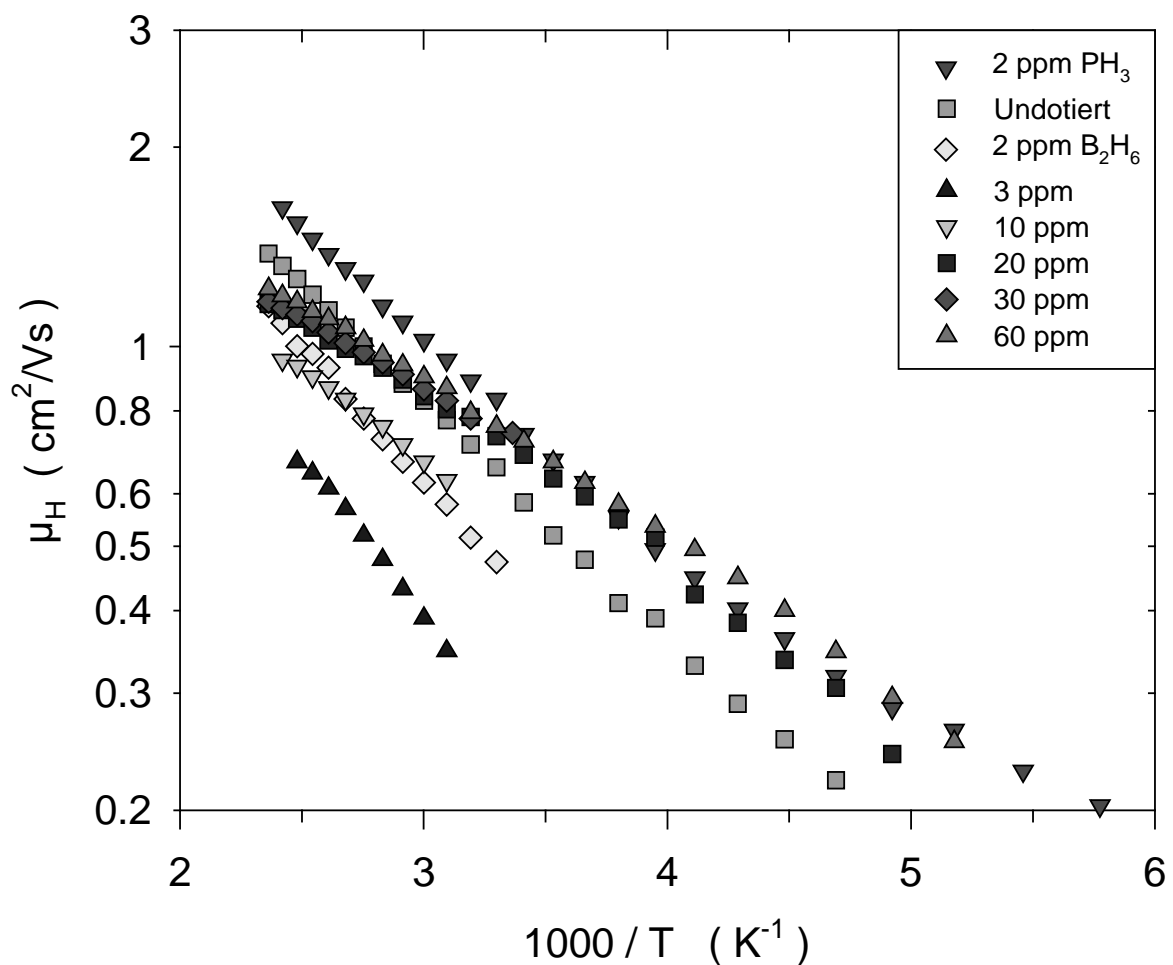


Abb. 4.17: Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit μ_H von dotierten Proben mit einem Silangehalt f_S von 1.5%.

als Funktion der reziproken Temperatur für die beiden untersuchten Probenserien dargestellt. Bei den undotierten Proben der Serie A (Abb. 4.16) ergibt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit ein einfach aktiviertes Verhalten der Hall-Beweglichkeit gemäß

$$\mu_H = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_H}{kT}\right) \quad (4-4)$$

Ähnliche Ergebnisse sind von Willeke [Wil92] berichtet worden. Die durch lineare Regression der Meßergebnisse in Abbildung 4.16 ermittelten Parameter μ_0 und E_H sind neben dem Wert der Hall-Beweglichkeit μ_H bei 300K in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Mit zunehmender Silankonzentration nimmt die Hall-Beweglichkeit ab, ihre Aktivierungsenergie jedoch zu, so daß sich für alle Proben ein ähnlicher zu $1/T=0$ extrapolierter Wert μ_0 von etwa $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ergibt. Ein aktiviertes Verhalten der Hall-Beweglichkeit ist für viele polykristalline Materialien beobachtet worden [Ort80] und wird auf die Existenz von Gebieten unterschiedlicher Leitfähigkeit zurückgeführt. Auf die wichtigsten Modelle für den

Silangehalt f_S	$\mu_H \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	$\mu_0 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$	$E_H \text{ (meV)}$
0.5 %	1.19	11.4	58.5
1.0 %	0.80	10.5	67.8
1.5 %	0.66	9.12	68.8
2.0 %	0.41	7.82	77.1
2.25 %	0.40	7.82	78.3

Dotierung

2 ppm PH_3	0.80	9.88	65
Undotiert	0.66	9.12	68.8
2 ppm B_2H_6	0.47	10.8	81.9
3 ppm B_2H_6	0.29	9.15	90.3
10 ppm B_2H_6	0.60	4.46	54.3
20 ppm B_2H_6	0.71	4.0	44.7
30 ppm B_2H_6	0.72	3.75	42.1
60 ppm B_2H_6	0.74	4.36	45.6

Tab. 4.2: Übersicht über die experimentell ermittelten Parameter der Hall-Beweglichkeit. Erläuterungen siehe Text.

Ladungstransport in inhomogenen Halbleitern wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

Auch bei den dotierten Proben der Serie B ist die Hall-Beweglichkeit stark temperaturabhängig (Abb. 4.17). Allerdings treten hier stärkere Abweichungen vom einfach aktivierten Verhalten auf. Ähnlich wie bei der Leitfähigkeit wurden bei diesen Proben die Werte von μ_0 und E_H im Bereich hoher Temperaturen ermittelt, in dem näherungsweise die Gleichung (4-3) erfüllt ist. Es fällt auf, daß der Vorfaktor μ_0 für die n-leitenden Proben der Serie B wieder im Bereich $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegt, während diese Größe bei den p-leitenden Proben mit etwa $4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ um den Faktor 2.5 kleiner ist.

Aus den gemessenen Werten der Dunkelleitfähigkeit σ_d und der Hall-Beweglichkeit μ_H kann gemäß

$$n_{\text{eff}} = \frac{\sigma_d}{e \cdot \mu_H} \quad (4-5)$$

eine effektive Ladungsträgerdichte n_{eff} berechnet werden. In den Abbildungen 4.18 und 4.19

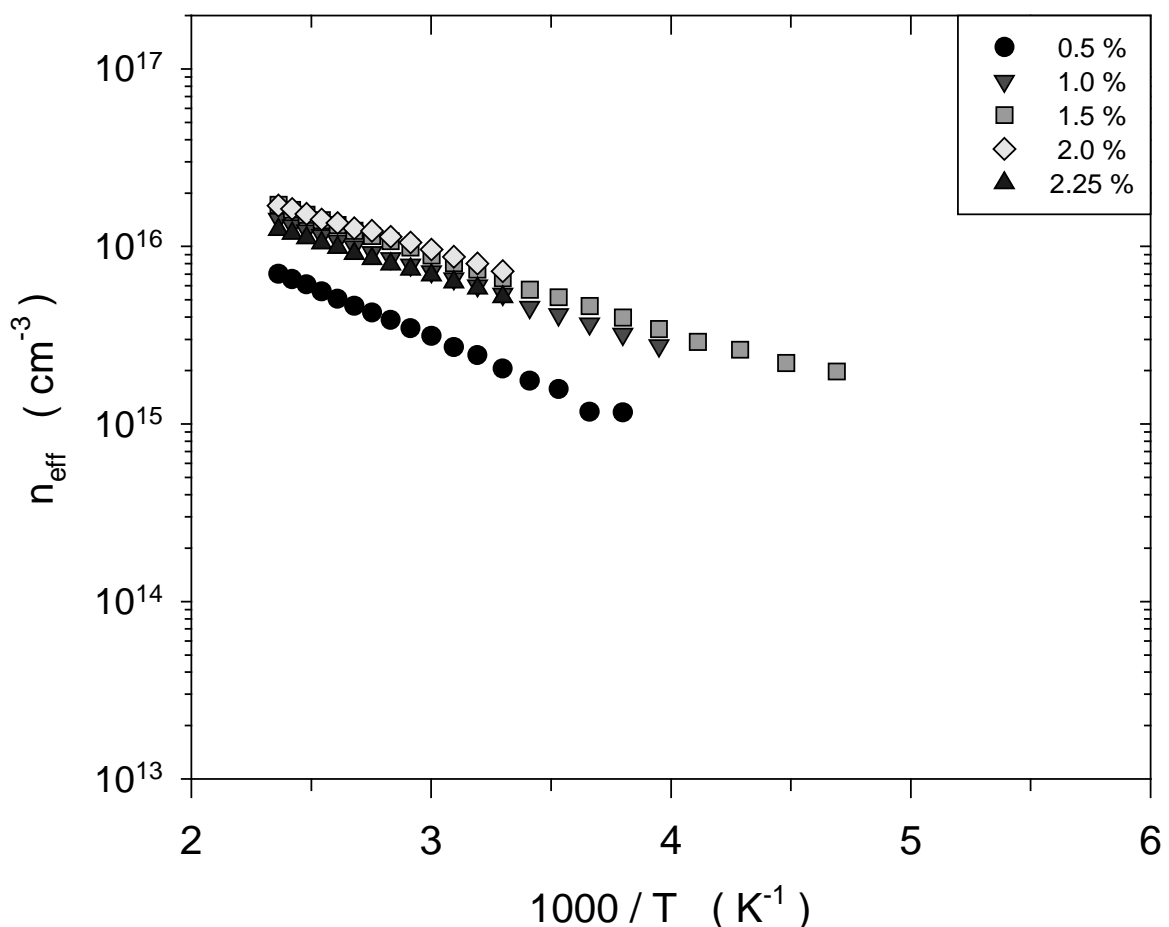


Abb. 4.18 Temperaturabhängigkeit der effektiven Ladungsträgerdichte n_{eff} von undotierten Proben, die mit unterschiedlichem Silangehalt f_s hergestellt wurden.

zeigt auch diese Größe eine relativ starke Temperaturabhängigkeit. Die Werte der Proben der Serie A liegen im Bereich 10^{16} cm^{-3} und hängen nicht systematisch von der Silankonzentration ab (Abb.4.18). Eine größere Variation der Ladungsträgerdichte erhält man erst durch Dotierung (Abb.4.19). Erwartungsgemäß haben die Filme mit hoher Dotierung eine hohe Ladungsträgerdichte, gut kompensierte Filme mit niedriger Leitfähigkeit eine geringe. Interessant ist, daß die beiden Proben mit der höchsten Ladungsträgerdichte, etwa $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei Raumtemperatur, durch eine unterschiedlich hohe Dotierung gewonnen wurden, nämlich 2ppm PH_3 bzw. 60ppm B_2H_6 . Das kann neben dem unterschiedlichen Einbaukoeffizienten und der Dotiereffizienz von Phosphor und Bor auch an einer höheren Zustandsdichte in der unteren Hälfte der Bandlücke liegen.

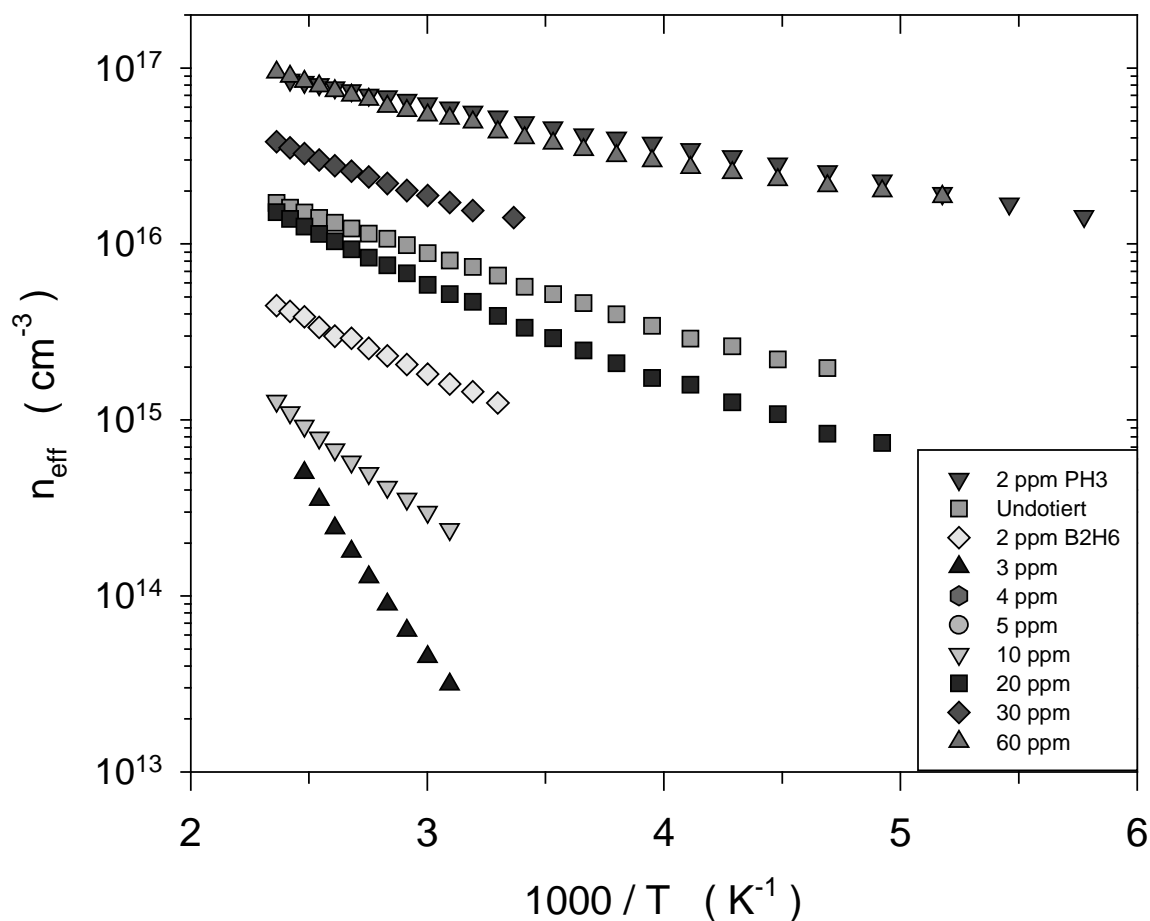


Abb. 4.19: Temperaturabhängigkeit der effektiven Ladungsträgerdichte n_{eff} von dotierten Proben mit einem Silangehalt von 1.5%.

4.3.3 Thermokraft

Die Ergebnisse der Thermokraftmessung für die beiden Probenserien A und B sind in den Abbildungen 4.20 und 4.21 dargestellt. Auffällig ist, daß die Thermokraft der meisten Proben nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Dies bedeutet, daß der Abstand zwischen der mittleren Transportenergie der Ladungsträger $E_C(T)$ und dem Fermi-Niveau $E_F(T)$ proportional zur absoluten Temperatur ist [Hei61].

Für undotierte Filme der Serie A beträgt der Wert von S etwa -1mV/K unabhängig vom Silangehalt f_S (Abbildung 4.20). Auch die höher dotierten Filme der Serie B zeigen kaum eine Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur (Abb.4.21). Lediglich die schwach mit Bor dotierten Filme im Übergangsbereich von n- zu p-Leitung (3 bis 5ppm B_2H_6) lassen eine

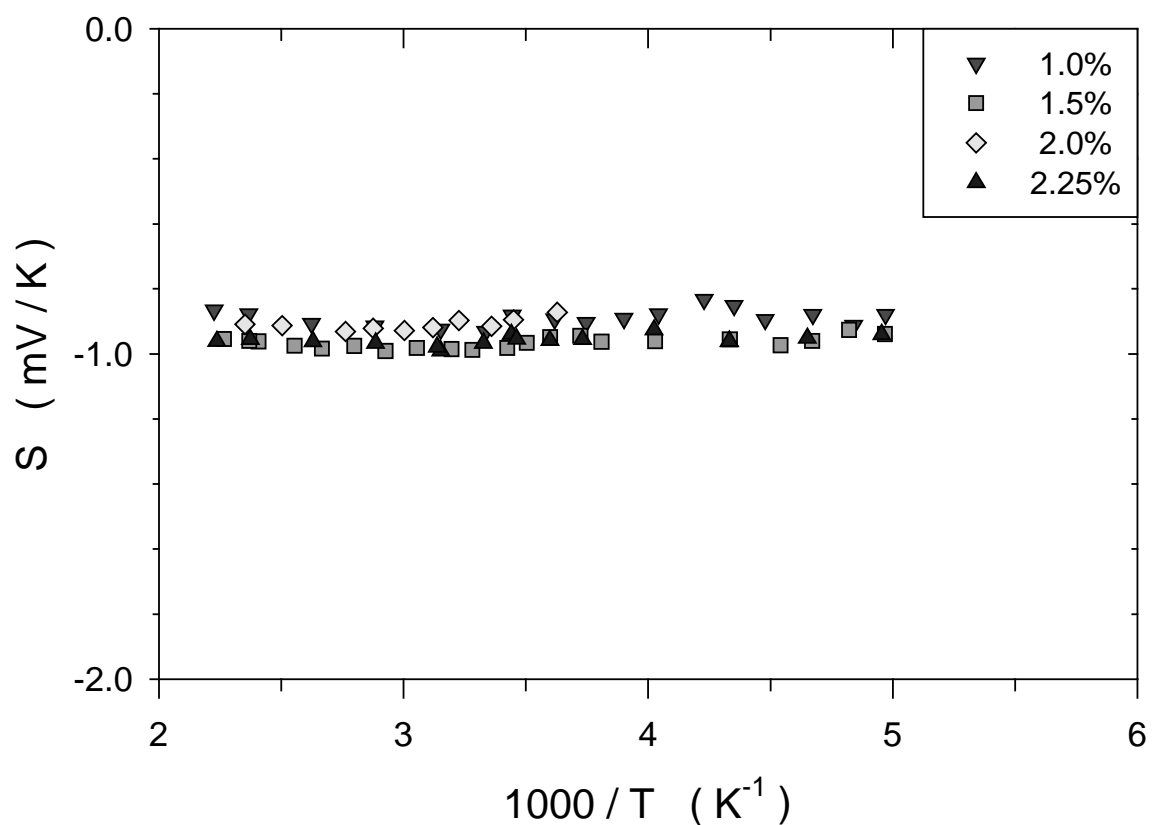


Abb. 4.20 Die Thermokraft S von undotierten Proben der Serie A mit unterschiedlichem Silangehalt f_S als Funktion der reziproken Temperatur.

Temperaturabhängigkeit der Form $S=S_0+E_S/T$ erkennen, wie sie z.B. auch beim amorphem Silizium beobachtet wird [Ove89]. Mit zunehmender Dotierung sinkt der Absolutwert der Thermokraft etwas ab.

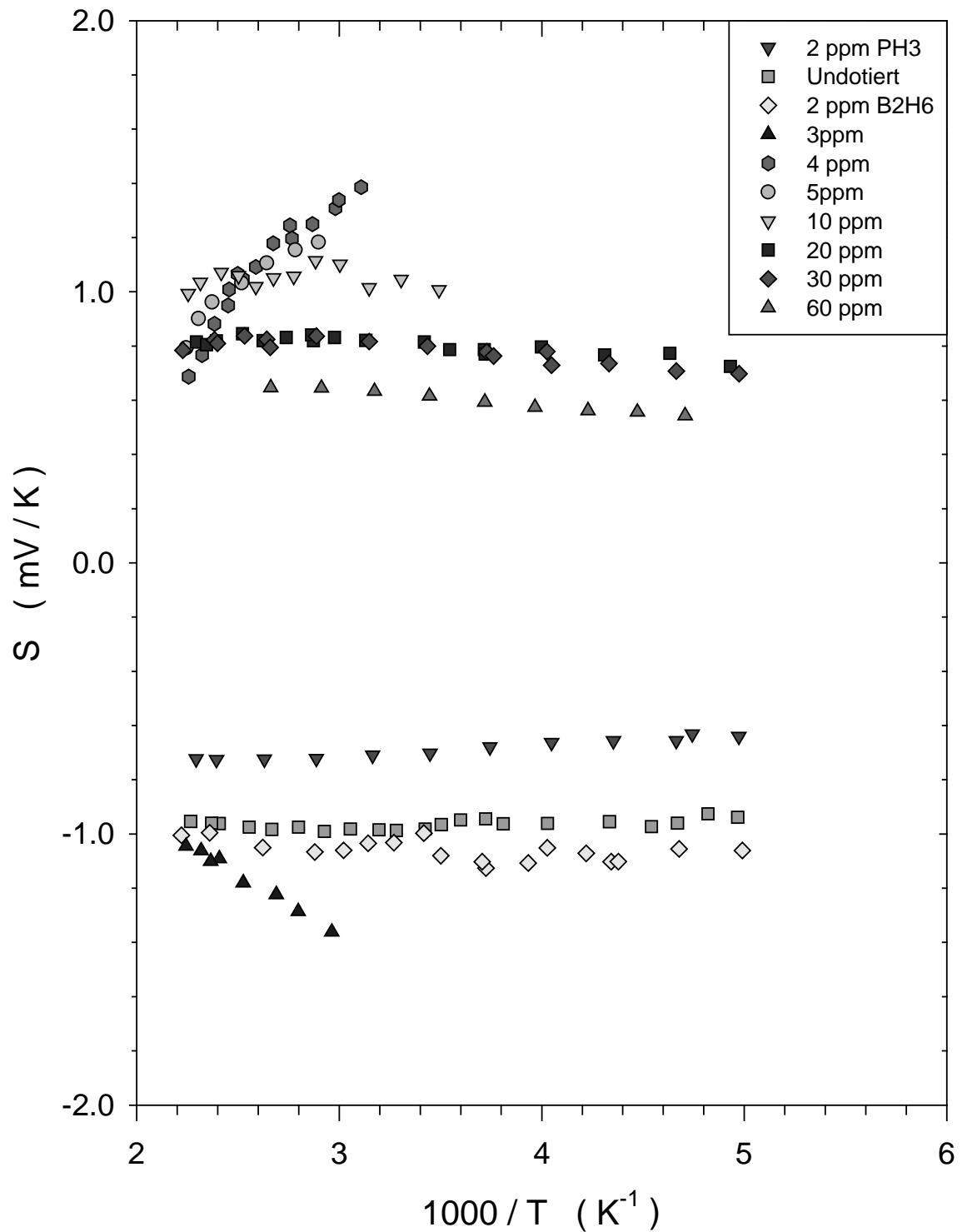


Abb. 4.21: Temperaturabhängigkeit der Thermokraft S von dotierten Proben der Serie B ($f_S=1.5\%$).

Im Standardtransportmodell für einen Transport in nicht-entarteten Halbleitern mit nur einer Sorte von Ladungsträgern (Elektronen) werden die Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit σ und Thermokraft S beschrieben durch [Ove89]

$$\sigma_d = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F(T)}{kT}\right) \quad (4-6)$$

$$\frac{q}{k} S = \frac{E_C - E_F(T)}{kT} + A_C. \quad (4-7)$$

Hierbei ist E_C die Energie der Leitungsbandkante, σ_0 der Vorfaktor der Leitfähigkeit und A_C der Koeffizient der Transportwärme. Beyer et al. [Bey79] haben gezeigt, daß es sinnvoll ist,

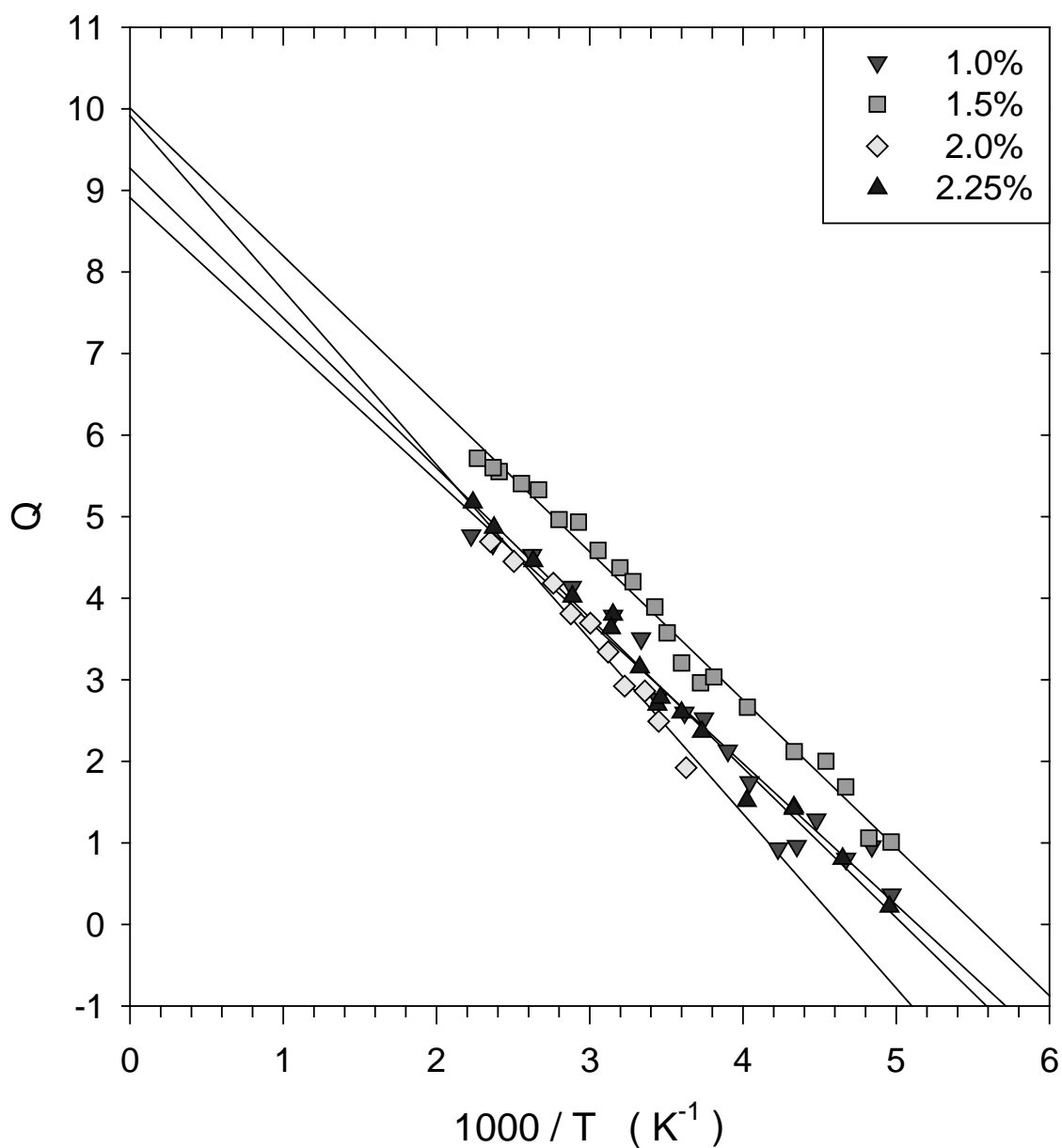


Abb. 4.22: Die Q-Größe von undotierten Proben der Serie A mit unterschiedlichem Silangehalt f_S als Funktion der reziproken Temperatur .

σ_d und S in einer Größe Q zu kombinieren, die definiert ist als

$$Q := \ln\left(\frac{\sigma}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}\right) + \frac{q}{k} S \quad (4-8)$$

Im Standardmodell gilt demnach

$$Q = \ln\left(\frac{\sigma_0}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}\right) + A_c, \quad (4-9)$$

d.h. die Größe Q ist unabhängig von der Lage des Fermi-Niveaus und wird nur durch die

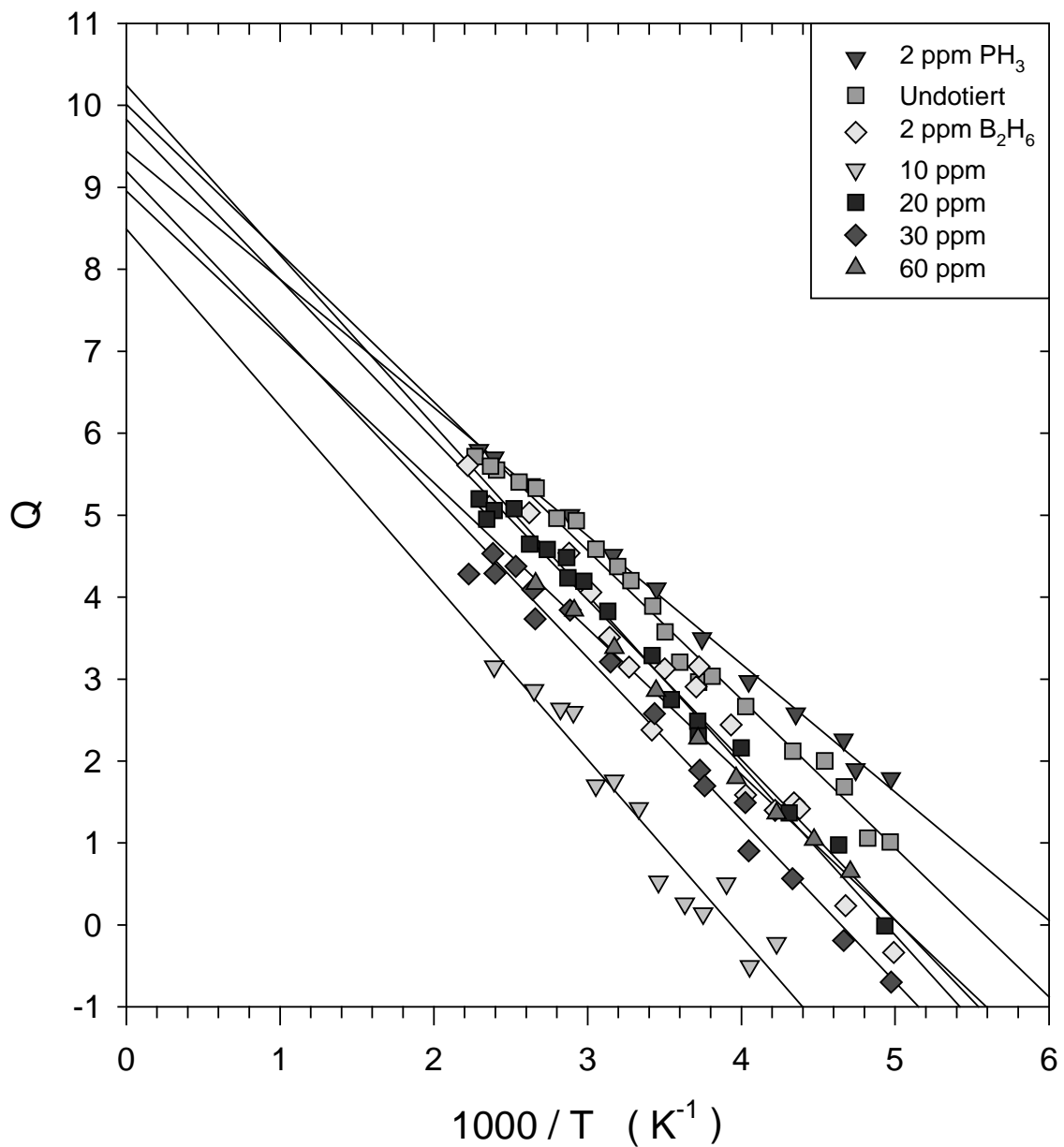


Abb. 4.23: Temperaturabhängigkeit des Q -Werts der dotierten Proben hergestellt mit einem Silangehalt von 1.5%.

Eigenschaften des Transportpfades bestimmt. Da σ_0 und A_C nur schwach von der Temperatur abhängen, ist Q auch praktisch temperaturunabhängig. Bei amorphem Silizium (a-Si:H) ist dies jedoch nicht der Fall. Vielmehr zeigt Q eine Temperaturabhängigkeit von der Form

$$Q(T) = Q_0 - \frac{E_Q}{kT}. \quad (4-10)$$

Q_0 erwies sich im amorphen Silizium als eine universelle Größe, die etwa den Wert 10 hat [Ove89]. Die „Aktivierungsenergie“ E_Q von Q zeigt dort Werte zwischen 50 und 250 meV. Große Werte von E_Q treten bei stark dotierten und bei intensiv belichteten Proben auf [Hau82].

Wie aus den Abbildungen 4.22 und 4.23 zu ersehen ist, zeigt die Größe Q auch bei den hier untersuchten $\mu\text{c-Si:H}$ -Proben eine starke Temperaturabhängigkeit, die ebenfalls durch die Gleichung (4-10) beschrieben werden kann. Die Aktivierungsenergie E_Q zeigt eine relativ geringe Variation (135-186 meV) und hängt nicht systematisch von anderen Probeneigenschaften ab. Auch der Achsenabschnitt Q_0 ist für alle Proben mit 8.5 bis 10.5 sehr ähnlich. Das Verhalten der Q -Größe wird beim a-Si:H auf die Existenz von Potentialfluktuationen zurückgeführt [Ove81b]. Im Abschnitt 5.3 wird diskutiert, inwieweit diese Vorstellung auch bei $\mu\text{c-Si:H}$ anwendbar ist.

4.3.4 Photoleitfähigkeit und optische Tilgung

Die Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Dotierung der $\mu\text{-Si:H}$ -Schichten wurde schon in Abschnitt 4.3.1 beschrieben. Nun soll in diesem Abschnitt die Photoleitfähigkeit σ_p der Proben mit hoher Photoempfindlichkeit, also von denen der Serie B mit Dotierungen zwischen 2 und 20 ppm B_2H_6 , genauer untersucht werden.

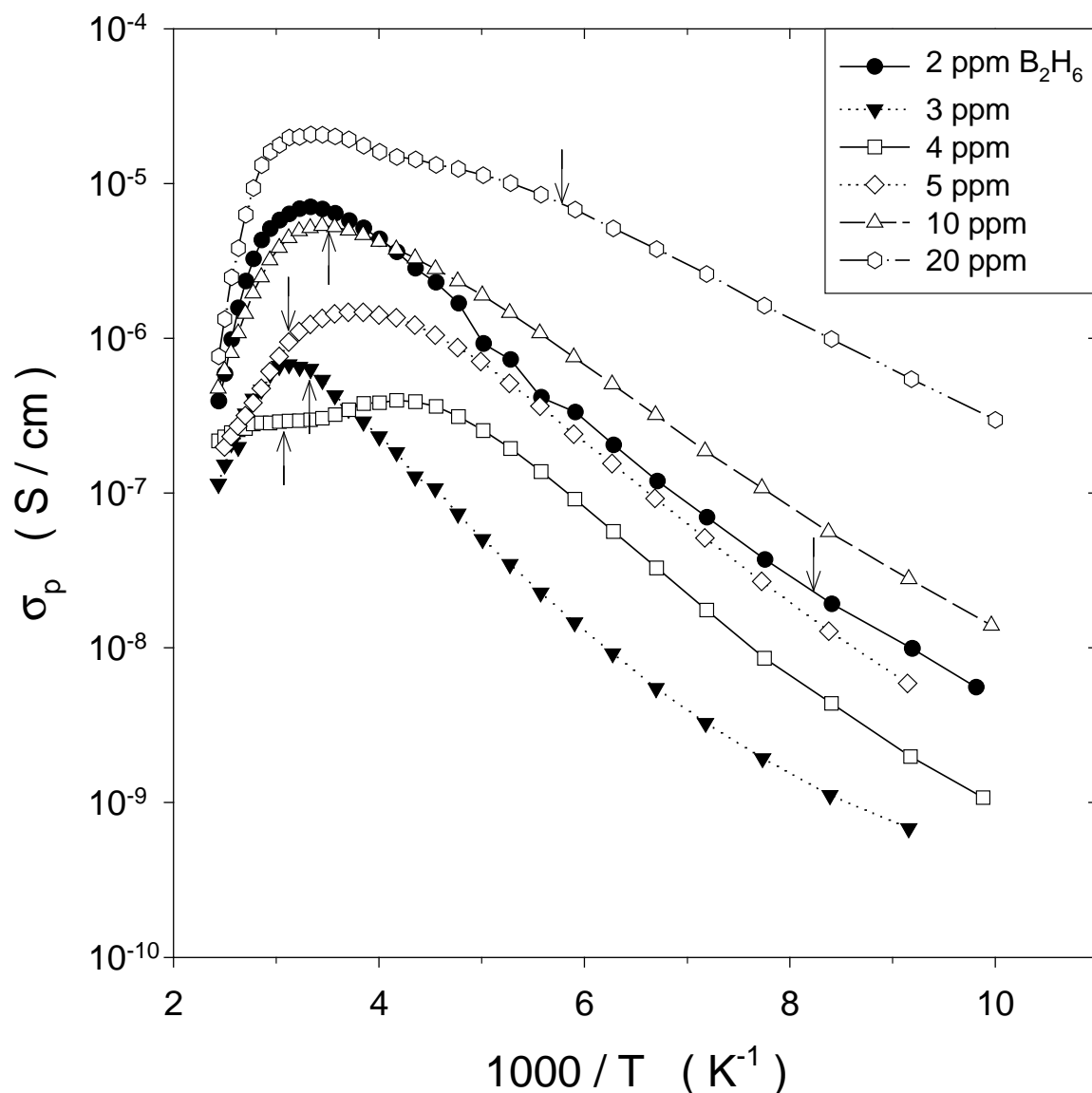


Abb. 4.24: Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit σ_p einiger bordotierter Proben mit einem Silangehalt von 1.5%. Die Pfeile markieren die Stelle, an der Dunkel- und Photoleitfähigkeit gleich groß sind.

• Temperaturabhängigkeit

Abbildung 4.24 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit bei Anregung mit rotem Licht (Photonenenergie $h\nu=2\text{eV}$) und einem Photonenfluß $\Phi=4\cdot 10^{15}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Der Absolutwert der Photoleitfähigkeit bei konstantem T folgt dem schon in Abb.4.13 gezeigten Verhalten. Er nimmt zunächst mit wachsender Dotierung ab, bis die intrinsische n-Leitung kompensiert ist, um dann bei den p-Typ Proben mit zunehmender Dotierung wieder anzusteigen.

Die Pfeile an jeder Kurve markieren die Temperatur T_C , bei der $\sigma_p=\sigma_d$ gilt. Bei höheren Temperaturen gilt $\sigma_p<\sigma_d$, bei tieferen dagegen $\sigma_p>\sigma_d$. Oft nimmt bei Halbleitern oberhalb von T_C der Wert von σ_p mit wachsender Temperatur ab, da thermisch angeregte Minoritätsladungsträger die Lebensdauer der photogenerierten Träger verkürzen [Ros63].

Dies ist auch hier bei den meisten Proben der Fall. Bei zwei Proben, nämlich denen mit 4 und 5ppm B_2H_6 , erfolgt jedoch der Abfall der Photoleitfähigkeit mit steigender Temperatur schon deutlich unterhalb von T_C . Ein solches Verhalten wird in der Literatur als thermische Tilgung bezeichnet [Ros63, Bub67]. Dieser Effekt wurde im amorphem Silizium eingehend untersucht [Car87, Fri92]. Er tritt dort allerdings nur bei undotiertem und schwach dotiertem Material auf und wird entweder auf die thermische Emission von Minoritätsträgern aus Haftstellen [Bub67, Spe74] oder auf thermisch aktiviertes Tunneln der Minoritätsträger über Tail-Zustände zu den Rekombinationszentren zurückgeführt [Fuh83, Tra94]. Häufig tritt die thermische Tilgung gemeinsam mit einem verwandten Phänomen, der optischen Tilgung, auf. Über dieses Phänomen wird später in diesem Abschnitt noch berichtet.

• Intensitätsabhängigkeit

Wichtige Informationen über die Rekombinationskinetik ergeben sich oft aus der Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit. Für alle Proben wurde über mehrere Größenordnungen der Intensität mit guter Genauigkeit der Zusammenhang

$$\sigma_p \propto F^\gamma \quad (4-11)$$

beobachtet, wobei der Exponent γ der Photonenflußdichte F ebenfalls von der Temperatur abhängt.

Abbildung 4.25 zeigt die Temperaturabhängigkeit von γ für die Proben in Abbildung 4.24. Der qualitative Verlauf ist bei allen Proben gleich. Bei hohen Temperaturen beträgt γ ungefähr 1 und fällt mit abnehmender Temperatur auf einen minimalen Wert bei etwa 150K ab, um dann zu noch tieferen Temperaturen hin wieder anzusteigen. Messungen von Zhou et al. [Zho98] bis zu Helium-Temperaturen haben ergeben, daß γ sich unterhalb von $T=100\text{K}$ noch stärker dem Wert 1 annähert und diesen unterhalb von $T=30\text{K}$ beibehält. Auffallend sind die relativ kleinen Werte von $\gamma (<0.5)$ über einen weiten Temperaturbereich mit minimalen Werten im Bereich $\gamma=0.2-0.3$. Die bei den Proben mit 4 und 5ppm B_2H_6 beobachtete thermische Tilgung geht – anders als z.B. beim a-Si:H – nicht mit γ -Werten größer als 1 einher. Auch ist im Temperaturverhalten von γ kein prinzipieller Unterschied zwischen den Proben mit und ohne thermische Tilgung zu sehen.

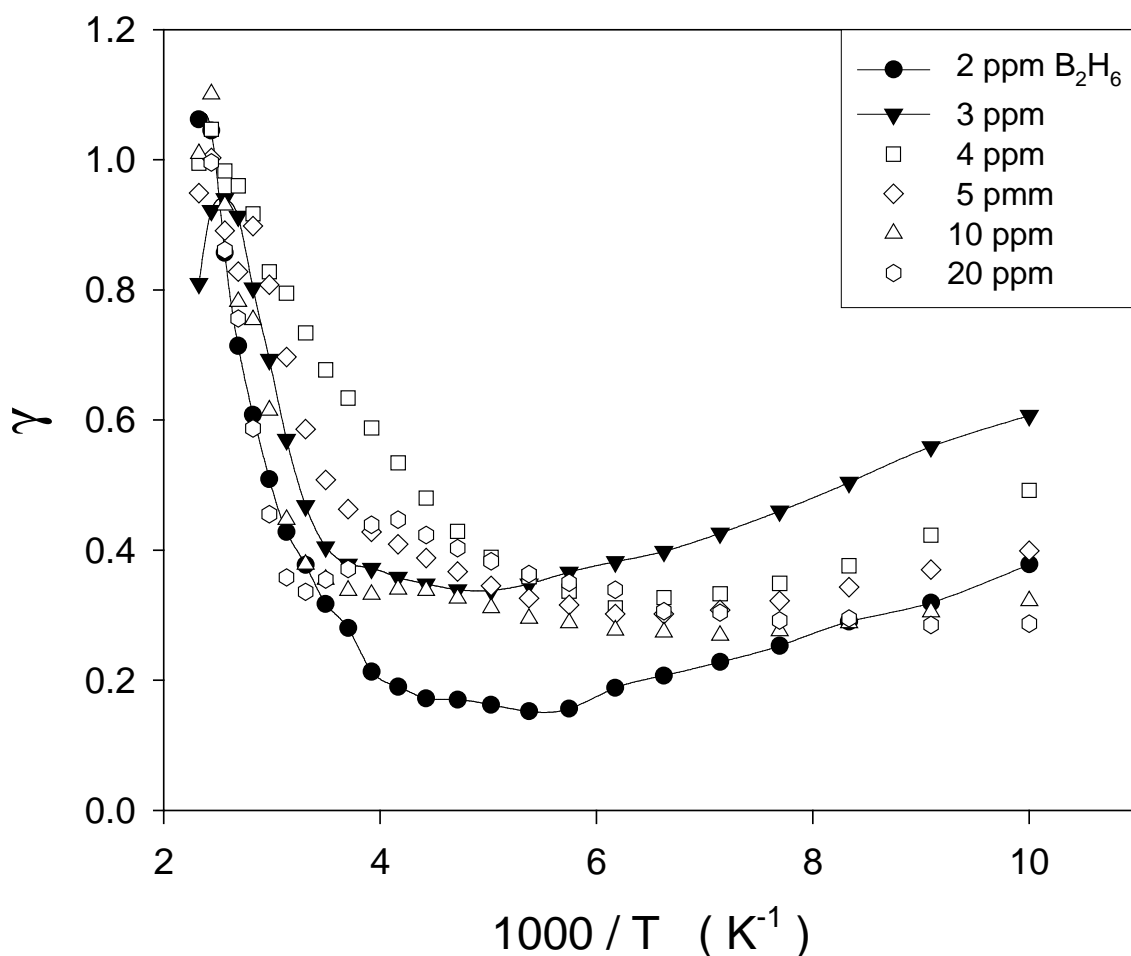


Abb. 4.25: Der Exponent γ der Intensitätsabhängigkeit der Photoleitung für die Proben in Abb. 4.24 als Funktion der reziproken Temperatur.

• Optische Tilgung

Geht man von den Ergebnissen für amorphes Silizium [Fuh83, Tra94] aus, so ist bei den Proben mit 4 und 5ppm B_2H_6 das Auftreten von optischer Tilgung zu erwarten. Diesen Ausdruck verwendet man, wenn zusätzlich eingestrahktes Licht eine Abnahme von σ_p hervorruft. In dieser Arbeit wurde deshalb erstmals die Photoleitfähigkeit von $\mu c\text{-Si:H}$ in einem Zweistrahl-Experiment untersucht. Dabei wurde neben Licht mit $h\nu=2\text{eV}$, das Band-Band-Anregungen hervorruft, auch Infrarotlicht mit $h\nu<1.3\text{eV}$ eingestrahlt. Unterschreitet $h\nu$ die Gap-Energie E_g , so kann dieses Infrarotlicht nur Anregungen in oder aus Gap-Zuständen hervorrufen.

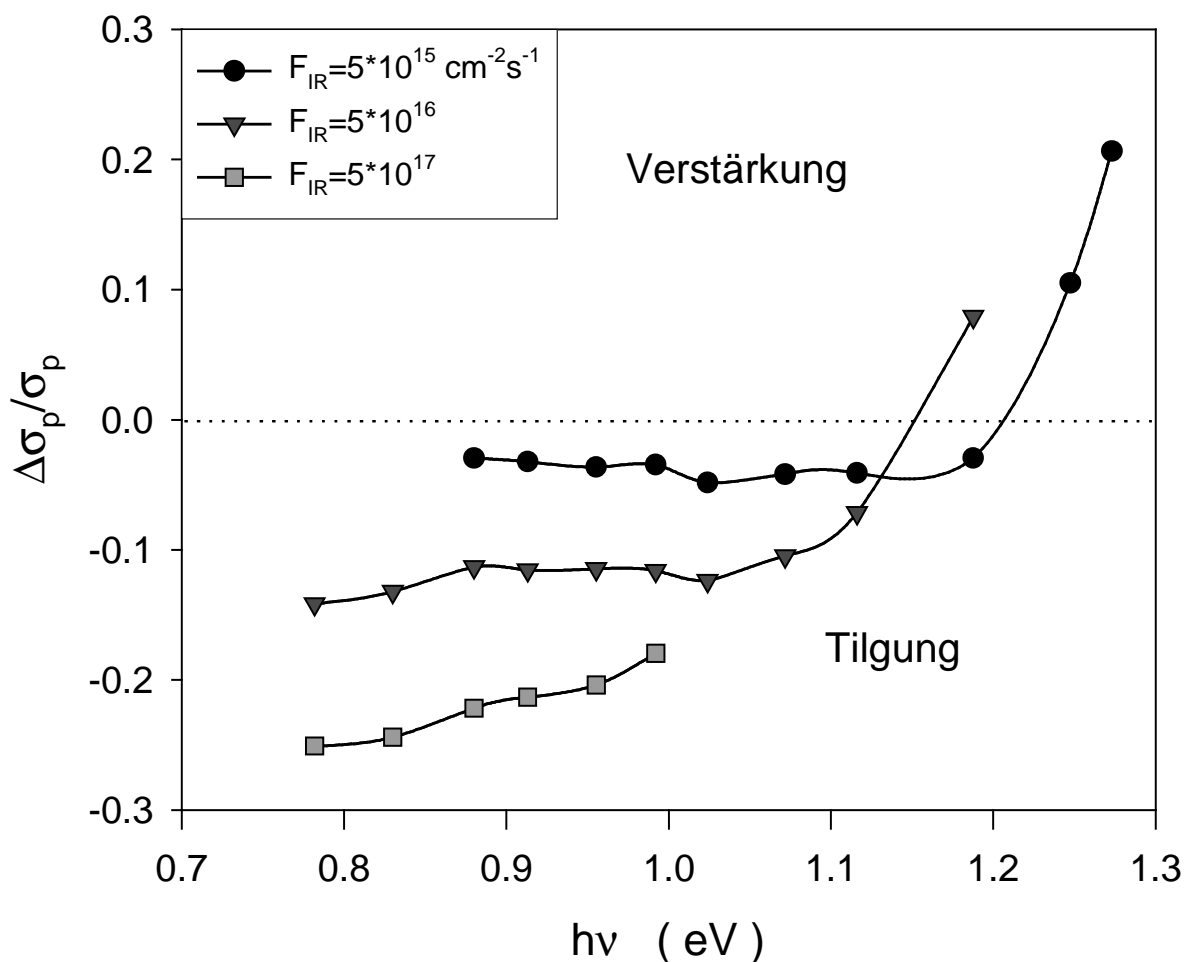


Abb. 4.26: Die relative Änderung der Photoleitfähigkeit, $\Delta\sigma_p/\sigma_p$, als Funktion der Infrarot-Photonenenergie $h\nu$ für verschiedene Infrarotintensitäten gemessen an der Probe mit 4ppm B_2H_6 bei $T=120\text{K}$.

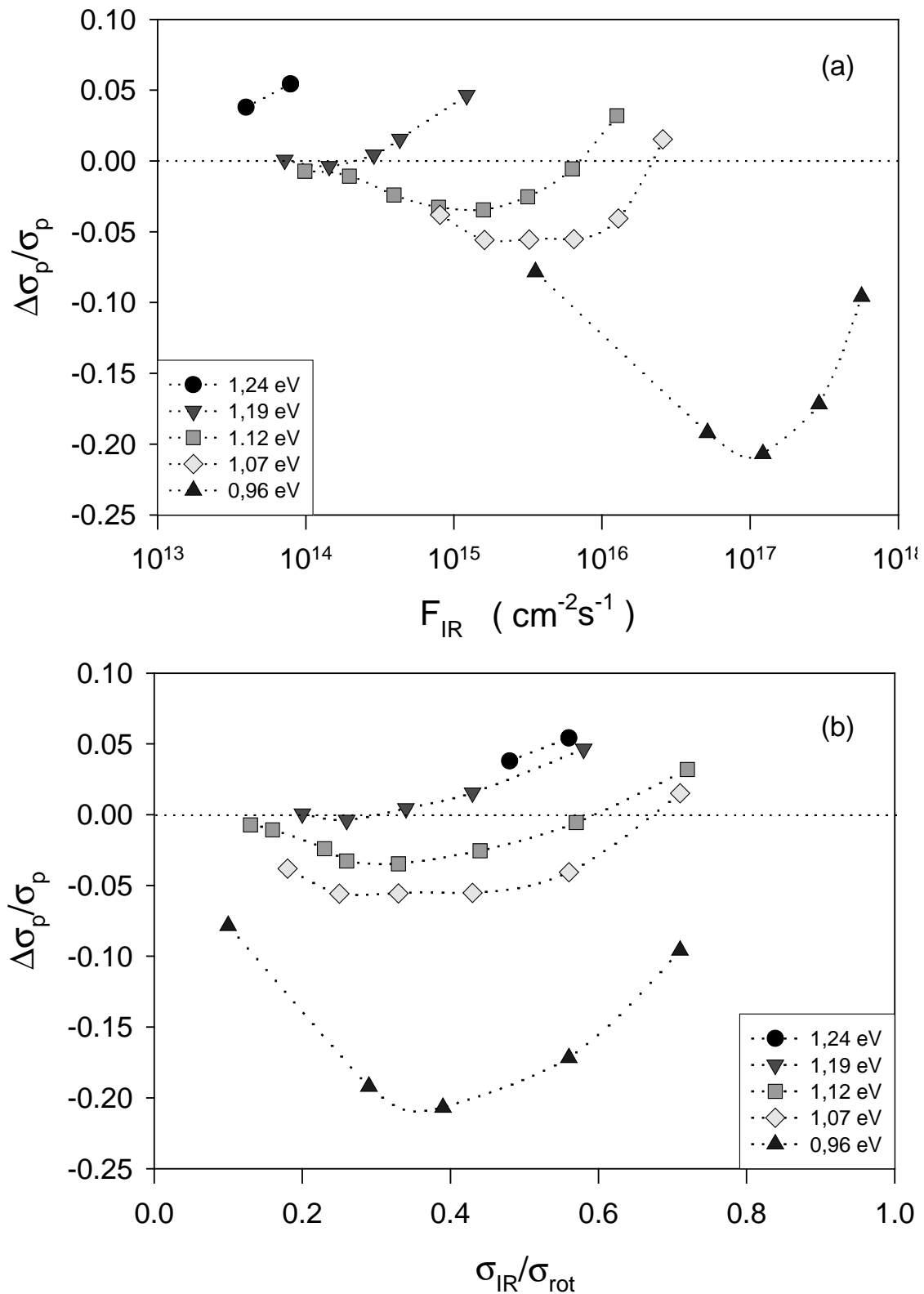


Abb. 4.27: Die relative Änderung der Photoleitfähigkeit, $\Delta\sigma_p/\sigma_p$, der Probe in Abb. 4.26 als Funktion der IR-Intensität F_{IR} (a) bzw. des Verhältnisses σ_{IR}/σ_{rot} der Photoleitfähigkeiten für IR- und Rot-Licht (b). Parameter ist die Photonenenergie des IR-Lichts.

In Abbildung 4.26 ist die durch das Infrarotlicht bewirkte relative Änderung der Photoleitfähigkeit, $\Delta\sigma_p/\sigma_p$, der Probe mit 4ppm B_2H_6 bei $T=120K$ als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ aufgetragen. Positive Werte stehen für eine Verstärkung der Photoleitfähigkeit, negative Werte bedeuten, daß optische Tilgung vorliegt. Parameter in dieser Abbildung ist die Photonenflußdichte des Infrarotlichts, F_{IR} . Die Ergebnisse für die beiden niedrigen Werte von F_{IR} zeigen, daß optische Tilgung unterhalb einer Energie von etwa 1.2eV einsetzt. Die höchste IR-Intensität ($F_{IR}=5\cdot 10^{17}cm^{-2}s^{-1}$) konnte mit der verwendeten Halogenlampe nur bis $h\nu=0.96eV$ erzeugt werden. Eine Mindestenergie zur optischen Tilgung, die bei amorphem Silizium bei 0.65eV liegt [Fuh83], konnte aus meßtechnischen Gründen nicht ermittelt werden. Aus Abbildung 4.26 ist zu ersehen, daß die Tilgung mit zunehmender Intensität des Infrarotlichts stärker wird und unterhalb der Grenzenergie zumindest bei nicht zu starker Infrarotanregung nur noch schwach von der Photonenenergie abhängt.

Es stellt sich nun die Frage, von welchen Parametern der Übergang von Tilgung zu Verstärkung abhängt. Dazu wurde bei 5 verschiedenen Photonenenergien $h\nu_{IR}$ im Energiebereich zwischen 0.96 und 1.24eV die Leitfähigkeitsänderung als Funktion der Infrarotintensität F_{IR} gemessen (Abbildung 4.28a). Man sieht, daß die Kurven ein Minimum durchlaufen. Es gibt also bei jeder Photonenenergie eine Intensität, bei der die Tilgung maximal ist. Bei weiterer Erhöhung der Intensität nimmt die Tilgung wieder ab, und bei genügend hoher Intensität ergibt sich sogar Verstärkung. Dieses Verhalten beobachtet man, wenn bei genügend hoher Intensität die Photoleitfähigkeit σ_{IR} , die allein durch das Infrarotlicht hervorgerufen wird, in die Größenordnung der Photoleitfähigkeit σ_{rot} des anregenden roten Lichtes kommt. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind in Abbildung 4.28b dieselben Daten für $\Delta\sigma/\sigma$ über dem Verhältnis σ_{IR}/σ_{rot} aufgetragen. Daraus erkennt man, daß die maximale Tilgung bei $\sigma_{IR}/\sigma_{rot}\approx 1/3$ auftritt.

Um den Einfluß des zusätzlichen IR-Lichts auf die Photoleitfähigkeit σ_p von verschiedenen Proben miteinander zu vergleichen, wurden folgende Parameter ausgewählt: σ_p wird erzeugt durch Anregung mit $F_{rot}=6\cdot 10^{13}cm^{-2}s^{-1}$. Für die Änderung $\Delta\sigma_p$ wird IR-Licht mit $h\nu_{IR}=0.83eV$ und $F_{IR}=6\cdot 10^{16}cm^{-2}s^{-1}$ eingestrahlt.

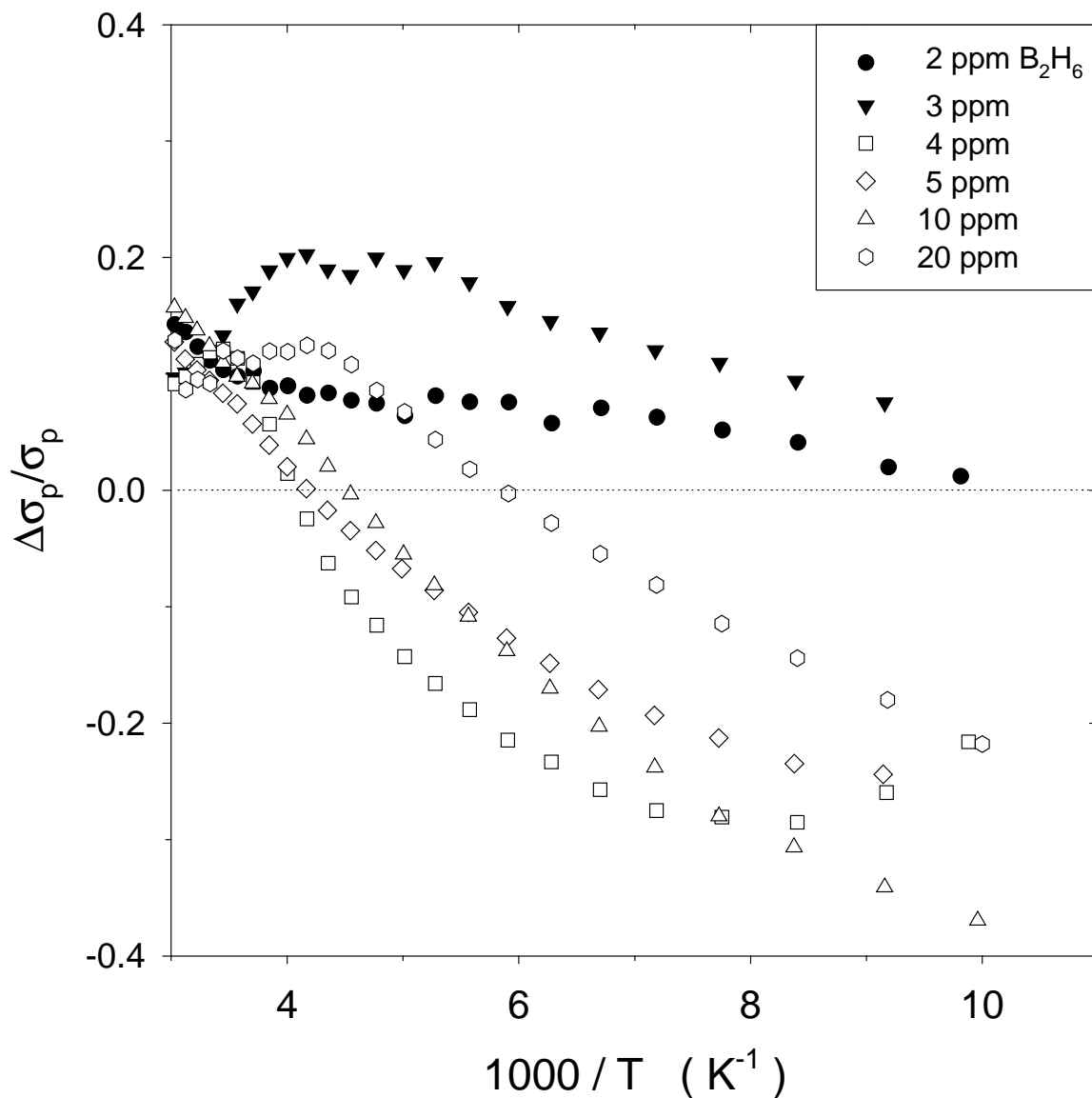


Abb. 4.28: Die relative Änderung der Photoleitfähigkeit, $\Delta\sigma_p/\sigma_p$, als Funktion der Temperatur an bordotierten Proben.

Das Resultat der temperaturabhängigen Messung von $\Delta\sigma_p/\sigma_p$ an 6 unterschiedlich dotierten Filmen ist in Abbildung 4.28 zu sehen. Im untersuchten Temperaturbereich zeigen alle p-Typ Proben (leere Symbole) eine optische Tilgung unterhalb einer gewissen Temperatur, n-Typ Proben (gefüllte Symbole) jedoch nicht. Die Temperatur des Übergangs von Tilgung zu Verstärkung ist probenabhängig und nimmt mit zunehmender Bor-Dotierung ab. Bei den beiden n-Typ Proben wird die relative Änderung der Photoleitfähigkeit mit fallender Temperatur kleiner, während die Tilgung bei den p-Typ Proben mit fallender Temperatur

stärker wird. Lediglich die 4ppm Probe zeigt im untersuchten Temperaturbereich ein Maximum der Tilgung bei etwa $T=120\text{K}$.

4.3.5 Photo-Hall-Effekt

Die gleichzeitige Messung von Leitfähigkeit und Hall-Spannung ermöglicht die Bestimmung der effektiven Dichte n_{eff} und Hall-Beweglichkeit μ_H der Ladungsträger. In Abschnitt 4.3.2 wurde gezeigt, daß μ_H eine aktivierte Temperaturabhängigkeit aufweist. Mit den Messungen des Hall-Effekts unter Belichtung (Photo-Hall-Effekt) sollte untersucht werden, ob die Photoleitfähigkeit auf eine erhöhte Konzentration der Ladungsträger in den Bändern oder auch durch eine erhöhte Beweglichkeit der Ladungsträger durch Beleuchtung zurückzuführen ist.

Die deutlichsten Effekte traten bei Proben mit hoher Photoempfindlichkeit auf, wobei die Änderungen durch Belichtung bei allen untersuchten Proben in die gleiche Richtung gehen. In Abbildung 4.29 sind die Ergebnisse an der mit 3ppm B_2H_6 dotierten, aber noch n-leitenden $\mu\text{c-Si:H}$ -Probe dargestellt. Aufgetragen sind als Funktion der reziproken Temperatur die Leitfähigkeit σ , die effektive Ladungsträgerdichte n_{eff} und die Hall-Beweglichkeit μ_H jeweils im Dunkeln (gefüllte Symbole) und bei Belichtung mit weißem Licht hoher Intensität (offene Symbole). In dem untersuchten, hohen Temperaturbereich ($60\text{-}160^\circ\text{C}$) sind keine Einfriereffekte zu erwarten. Die Dunkelleitfähigkeit ist etwa um den Faktor 3 geringer als in der Messung in Abbildung 4.14, da sich die Probe innerhalb der Zeitspanne zwischen den beiden Messungen ($\approx 1\text{a}$) durch die Lagerung an Luft verändert hat.

Es ist wichtig festzustellen, daß nicht nur n_{eff} , sondern auch μ_H durch die Belichtung erhöht wird. Die relative Änderung beider Größen ist in etwa vergleichbar. Bei höheren Temperaturen überwiegt die Änderung von μ_H leicht, bei tiefen Temperaturen ist es umgekehrt. Die Temperaturabhängigkeit aller in Abbildung 4.29 dargestellten Größen wird durch die Belichtung erniedrigt. Dies gilt insbesondere für die Aktivierungsenergie der Hall-Beweglichkeit E_H . Sie nimmt von 165meV im Dunkeln auf 75meV unter Beleuchtung ab. Wie in Kapitel 5 erläutert werden wird, kann diese Abnahme auf eine Reduzierung von inneren Potentialschwankungen zurückgeführt werden.

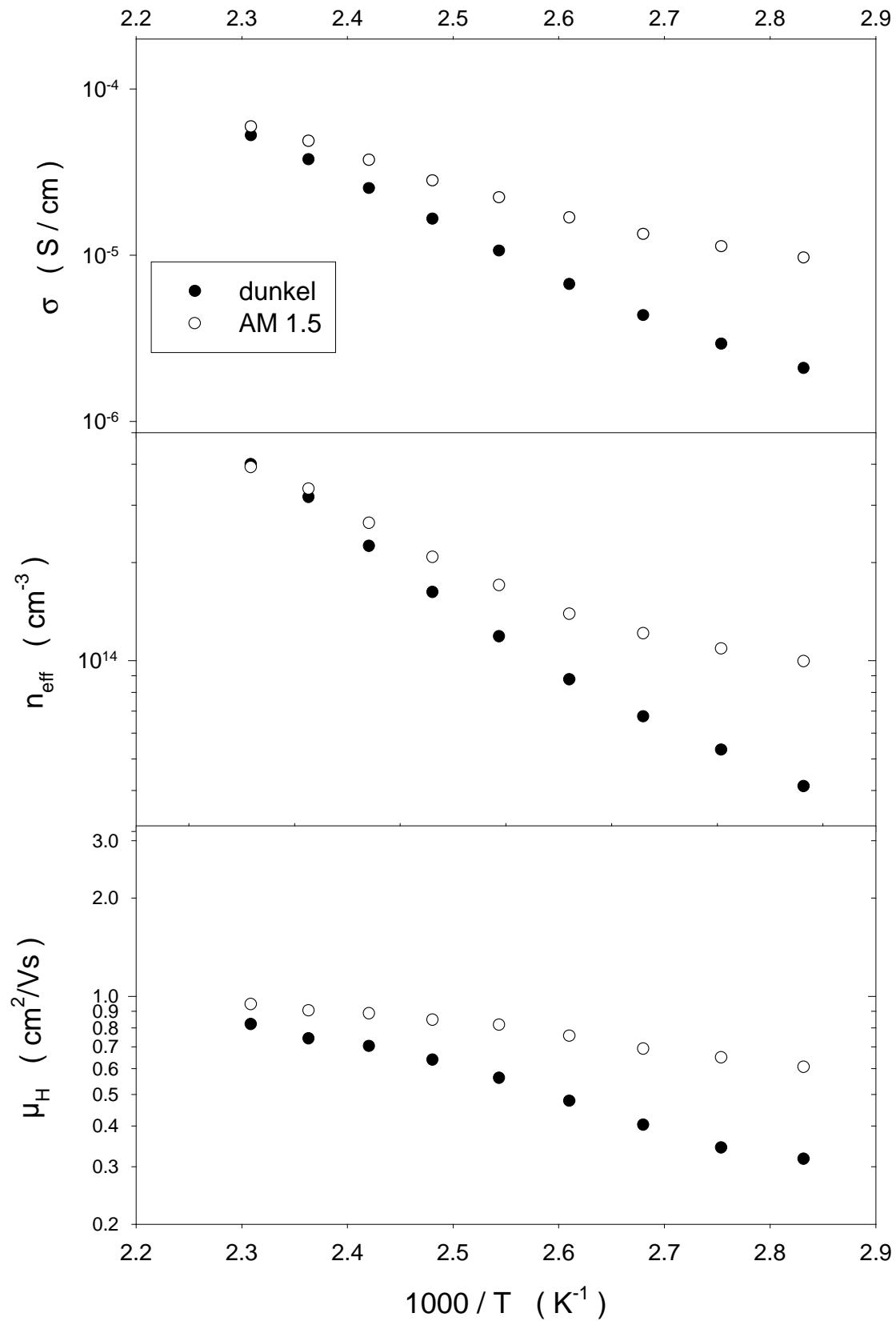


Abb. 4.29: Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerdichte n_{eff} und Hall-Beweglichkeit μ_H der Probe mit 3ppm B_2H_6 im Dunklen und unter Belichtung mit AM1.5 als Funktion der reziproken Temperatur

5 Diskussion

Mikrokristallines Silizium ist ein inhomogenes Material, das aus Kristalliten, Korngrenzen und amorphen Bereichen besteht. Der elektrische Transport zeigt Eigenschaften, die an andere inhomogene Systeme erinnern. So ist die Hall-Beweglichkeit μ_H aktiviert wie in vielen polykristallinen Materialien [Ort80]. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit σ_d , der Thermokraft S und insbesondere der Q -Größe (Abschnitt 4.3), so findet man große Ähnlichkeiten im Verhalten mit a-Si:H. Das Verhalten der Q -Größe wurde dort durch Potentialfluktuationen interpretiert. Allerdings unterscheidet sich μc -Si:H vom amorphen Silizium durch das unterschiedliche Vorzeichen des Hall-Koeffizienten. In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit sich Transportmodelle, die für solche inhomogenen Systeme entwickelt wurden, auf das mikrokristalline Silizium übertragen lassen.

Das untersuchte μc -Si:H weist ein kolumnares Wachstum auf (vgl. Abschnitt 4.1). Die Kolumnengrenzen verlaufen in etwa parallel zur Wachstumsrichtung der Schicht und erstrecken sich häufig über die gesamte Filmdicke. Der Durchmesser der Kolumnen beträgt etwa 100nm. An den Kolumnengrenzen tritt wahrscheinlich eine Anhäufung der amorphen Komponente auf, zudem auch Hohlräume [Hou98] und Verunreinigungen. Innerhalb der Kolumnen befinden sich Kristallite mit einer mittleren Größe von etwa 10nm, die in Proben maximaler Kristallinität voneinander nur durch dünne Korngrenzen getrennt sind. Ein schematisches Bild dieser 3-Phasen Struktur von μc -Si:H mit hohem kristallinen Anteil ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Durch Erhöhung der Silankonzentration f_s im Prozeßgas erhält man Filme mit einem zunehmenden amorphen Anteil, der aber bei den untersuchten Proben 50% nicht überschreitet. Eine schwache Dotierung (hier: bis 60ppm B_2H_6) hat keinen Einfluß auf die strukturellen Eigenschaften.

Für die Diskussion der elektrischen Eigenschaften dieser Filme muß beachtet werden, daß alle Transportuntersuchungen mit einer koplanaren Anordnung der Kontakte durchgeführt wurden. Die transportierte Ladung muß also sowohl die Korn- als auch die Kolumnengrenzen überschreiten. Haben diese Gebiete eine geringere elektrische Leitfähigkeit als die Kristallite, so können sie die gemessene Leitfähigkeit des Materials bestimmen.

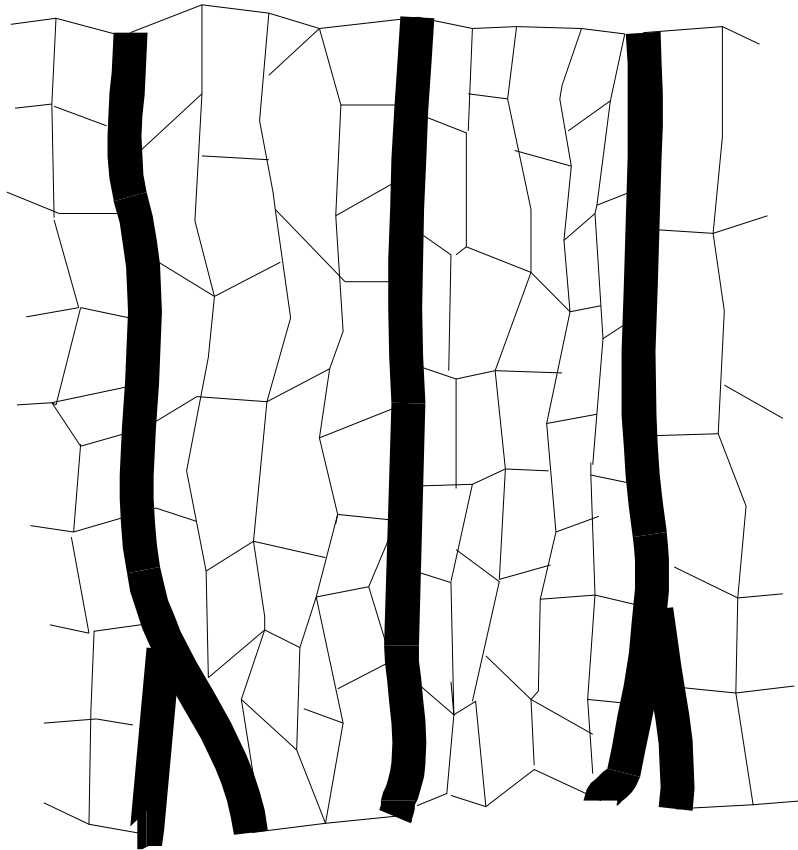


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Struktur von $\mu\text{c-Si:H}$ mit hohem kristallinen Gehalt. Die Filme bestehen aus Kristalliten, Korngrenzen (dünne Linien) und Kolumnengrenzen (dicke Linien).

5.1 Perkolation in einem Zweiphasen-System

Die ersten und lange akzeptierten Vorstellungen über mikrokristallines Silizium [Wil92] basieren auf dem Bild, daß sich kleine Kristallite innerhalb einer sie umgebenden amorphen Matrix befinden. Mit der Perkolationstheorie [Bro57,Sha71] wird versucht, die Eigenschaften eines solchen Zweiphasen Systems aus den bekannten Eigenschaften dieser beiden Phasen abzuleiten. Die Eigenschaften des Gesamtsystems werden als Funktion des Volumenanteils x der einen Komponente ($0 \leq x \leq 1$) berechnet. Diese Methode wurde 1957 zum ersten Mal benutzt, um das Hindurchsickern (englisch: percolation) einer Flüssigkeit durch ein poröses Medium zu beschreiben [Bro57]. Es zeigte sich, daß eine gewisse Konzentration x_{crit} von Poren erforderlich ist, damit mindestens ein durchgängiger Kanal (Perkolationspfad) entsteht. Der Wert der Perkolationsschwelle, x_{crit} , läßt sich in numerischen Simulationen bestimmen. Für ein System bestehend aus leitfähigen Kugeln ergibt sich eine Perkolationsschwelle bei der

Besetzungswahrscheinlichkeit $x_c \approx 0.31$, was einem kritischen Volumenanteil von etwa 0.16 entspricht [Sha71].

Beim mikrokristallinen Silizium wird oft davon ausgegangen, daß es amorphe und kristalline Bereiche gibt und die amorphen Bereiche hochohmig im Vergleich zu den kristallinen sind. Die elektrischen Eigenschaften eines solchen, inhomogenen Materials hängen von einer Vielzahl von Parametern ab. Hier sind beispielsweise der kristalline Volumenanteil, die Form der Kristallite, Bandverbiegungen an den Grenzflächen oder Streuung an strukturellen Defekten zu nennen. Weiterhin werden die Transportpfade abhängig von der Temperatur sein, da mit höherer thermischer Energie der Ladungsträger auch höhere Barrieren überwunden werden können und diese nicht umgangen werden müssen.

Im weiteren sollen nur die Leitfähigkeit und die Hall-Beweglichkeit der Proben in Abhängigkeit vom kristallinen Volumenanteil x bei einer festen Temperatur ($T=300\text{K}$) diskutiert werden. Wenn der kristalline Anteil x gering ist, dann sollte es keinen durchgehenden Transportpfad über kristalline Bereiche geben. Die gemessene Leitfähigkeit der Probe, σ , wird niedrig sein, und die Transporteigenschaften werden von denen der amorphen Komponente bestimmt (Bild 5.2a). Bei einer Erhöhung von x sollte bei der kritischen Konzentration x_{crit} , der Perkolationsschwelle, zum ersten Mal ein durchgehender Perkulationspfad auftreten (Bild 5.2b) und σ infolgedessen stark ansteigen. Bei einer weiteren Erhöhung von x werden zusätzliche durchgehende Pfade gebildet, und die Leitfähigkeit der

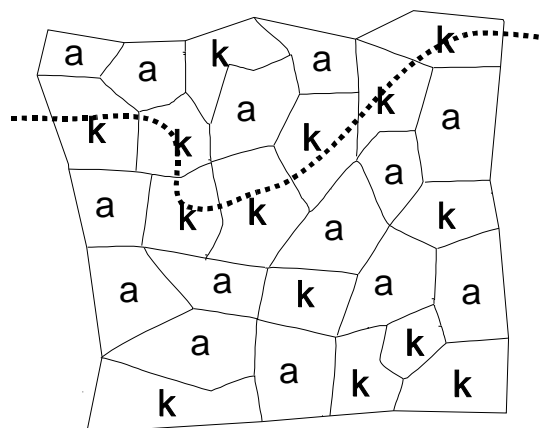
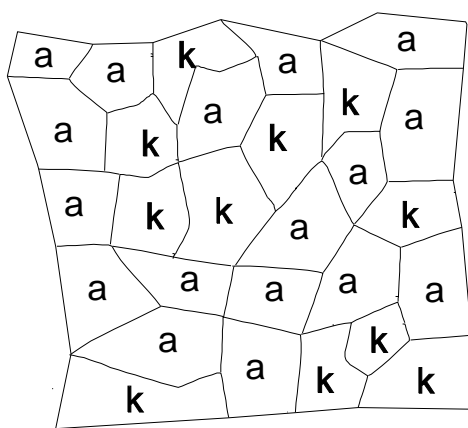


Abb. 5.2: (a) Schematische Darstellung von $\mu\text{c-Si:H}$ unterhalb der Perkolationsschwelle.

(b) Wie (a), jedoch mit durchgehendem Perkulationspfad über kristalline Bereiche

„k“ kennzeichnet kristalline, „a“ amorphe Bereiche.

Probe sollte weiter ansteigen, bis sie für $x \rightarrow 1$ einen für das kristalline Material typischen Sättigungswert erreicht. Man erwartet in diesem Bereich, daß die Transporteigenschaften vornehmlich durch die der kristallinen Bereiche mit den dazwischen liegenden Korngrenzen bestimmt werden.

Zur Ermittlung der Perkolationsschwelle x_{crit} in $\mu\text{c-Si:H}$ haben Otte und Overhof [Ott97, Ove98] Modellrechnungen durchgeführt. Eine würfelförmige Probe ist in kleine, würfelförmige Bereiche aufgeteilt, die nach dem Zufallsprinzip entweder mit der Wahrscheinlichkeit x kristallin oder mit der Wahrscheinlichkeit $1-x$ amorph sind (Abbildung 5.3). Die Dunkelleitfähigkeit σ_d und auch die Hall-Beweglichkeit μ_H wurden für diese Systeme mit Hilfe der Kirchhoffschen Regeln als Funktion von x bestimmt.

Für sechsfache Koordination wurde eine Perkolationsschwelle von $x_{\text{crit}}=0.32$ gefunden. Aufgrund des Füllfaktors $f=1$ bei würfelförmigen Kristalliten entspricht x hier dem Volumenanteil χ_c . Die Leitfähigkeit zeigt die erwartete Zunahme mit wachsendem x , wobei der Anstieg bei $x=0.32$ am steilsten ist (vgl. Abbildung 5.4). Ein anderes Verhalten ergibt sich für die Hall-Beweglichkeit. Sie zeigt im Bereich der Perkolationsschwelle ein Minimum in

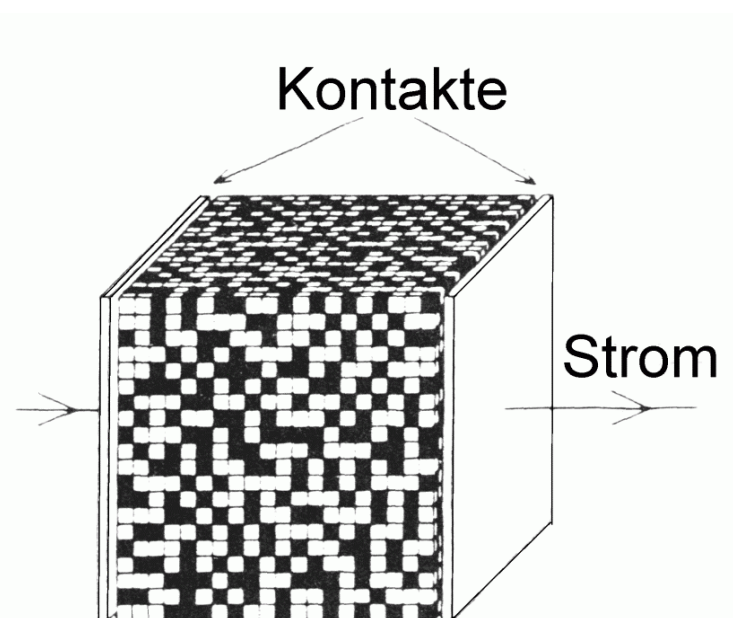


Abb. 5.3 : Schematisches Bild des Netzwerkmodells von Otte und Overhof [Ove97]. Die schwarzen Würfel stellen amorphe Bereiche dar, die weißen kristalline.

Verbindung mit einem Vorzeichenwechsel des Hall-Koeffizienten R_H . Der Grund dafür ist das anomale Vorzeichen von R_H für amorphes Material.

Nun soll die Frage untersucht werden, ob sich die bei den vorliegenden Untersuchungen beobachteten Transporteigenschaften von $\mu\text{c-Si:H}$ im Rahmen der Perkolationstheorie verstehen lassen. Dazu ist in Abbildung 5.4 die Dunkelleitfähigkeit bei Raumtemperatur als Funktion des kristallinen Gehalts χ_c , gewonnen aus Raman-Messungen, aufgetragen. Die Rechtecke sind die an den Proben der Serie A gemessenen Werte, während die gestrichelte Kurve den aus den Modellrechnungen [Ove98] mit $\sigma_c=10^{-3}\text{S/cm}$ und $\sigma_c/\sigma_a=10^5$ erhaltenen Verlauf wiedergibt. Der kristalline Volumenanteil x ist dabei gleichgesetzt mit χ_c .

Bei geringem kristallinen Anteil entspricht die Leitfähigkeit im wesentlichen dem Wert der amorphen Komponente. Oberhalb der Perkolationsschwelle ($\chi_c > 30\%$) nähert sich der Wert von σ_d immer mehr dem des vollständig kristallinen Materials, bei unseren Proben einige

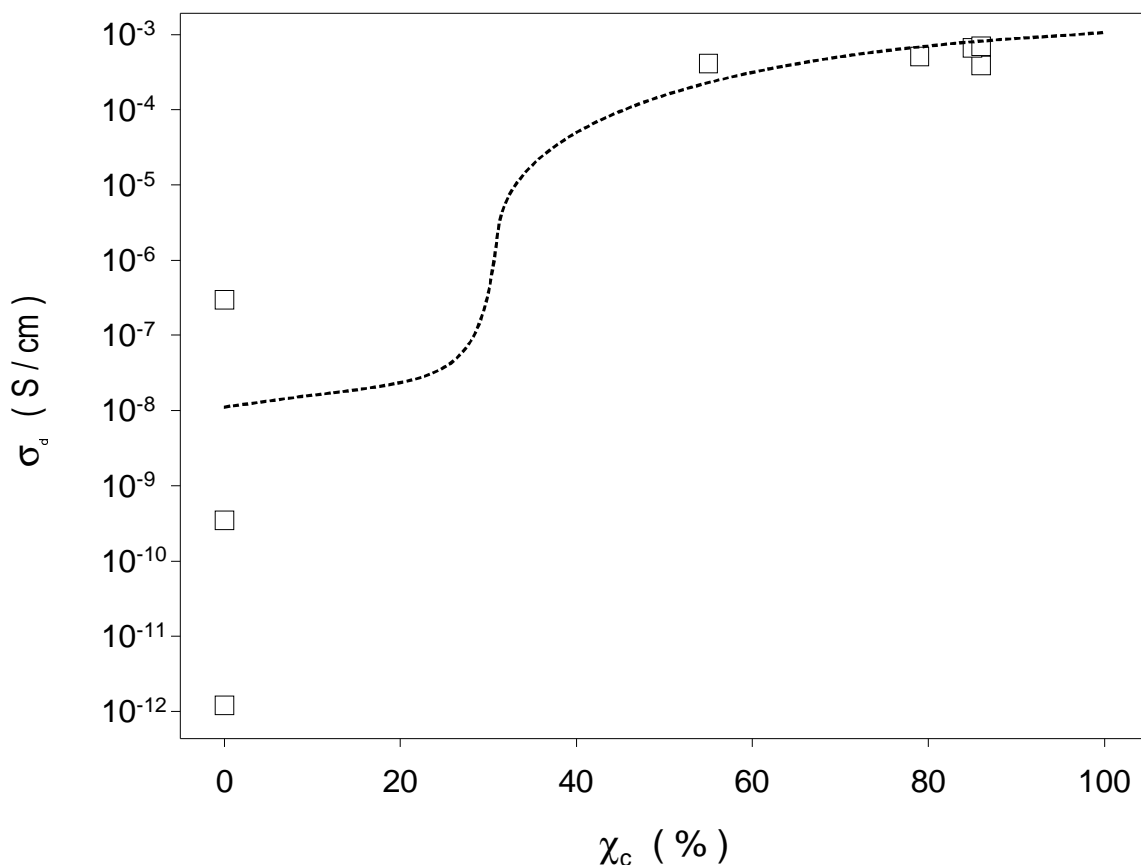


Abb. 5.4: Die Dunkelleitfähigkeit σ_d bei Raumtemperatur als Funktion des kristallinen Gehalts χ_c bestimmt aus Raman-Messungen. Die gestrichelte Kurve stellt den berechneten Verlauf bei perkolativem Transport mit $\sigma_c=10^{-3}\text{S/cm}$ und $\sigma_c/\sigma_a=10^5$ dar [Ove98].

10^{-4} S/cm.

Während das Verhalten der Proben für $\chi_C > 50\%$ mit dem erwarteten Verlauf übereinstimmt, ist für die Proben, die mit einem höheren Silangehalt als 2.3% hergestellt wurden ($\chi_C = 0$), eine starke Streuung der σ_d -Werte zu beobachten. Dies ist erstaunlich, da weder in TEM-, Raman- noch in optischen Untersuchungen ein meßbarer kristalliner Anteil in diesen Proben festgestellt werden konnte. Die hohe Dunkelleitfähigkeit der Probe mit $f_S = 2.5\%$ von $5 \cdot 10^{-6}$ S/cm könnte aber durch eine sehr dünne mikrokristalline Schicht in der Nähe des Substrats bedingt sein, die z.B. infolge einer geringeren Abscheiderate am Anfang der Deposition entstanden ist. Eine solche Schicht von etwa 1% der Filmdicke könnte die relativ hohe Leitfähigkeit verursachen, obwohl sie keinen meßbaren Beitrag zum kristallinen Gehalt liefert.

Aufgrund der in Kapitel 4.1 beschriebenen Schwierigkeit, Proben mit einem kleinen ($\chi_C < 50\%$), aber gleichzeitig räumlich homogenen kristallinen Anteil herzustellen, gibt es im Bereich der berechneten Perkolationsschwelle keine Meßpunkte. Messungen anderer Autoren bestätigen die Existenz der Perkolationsschwelle [Wil92]. Sie liegt jedoch bei einem niedrigeren χ_C von etwa 20%.

Das von den Modellrechnungen [Ove96] vorausgesagte Auftreten eines Minimums in der Hall-Beweglichkeit im Bereich der Perkolationsschwelle, das mit einem Vorzeichenwechsel der Hall-Konstanten verbunden ist, konnte mit den vorliegenden Proben nicht untersucht werden. Allerdings haben Hall-Messungen anderer Autoren an einer Serie hochdotierter Proben mit χ_C im Bereich von 80% bis unter 20% eine kontinuierliche Abnahme der Hall-Beweglichkeit ergeben [Hap96]. Ein Vorzeichenwechsel in der Hall-Konstanten und ein Minimum in der Hall-Beweglichkeit konnte dabei jedoch nicht beobachtet werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Abhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit vom kristallinen Gehalt der Proben qualitativ durch ein Perkulationsverhalten erklärt werden kann. Aufgrund der Existenz von Korngrenzen und Kolumnengrenzen muß ein Zwei-Phasen Modell jedoch als zu einfach angesehen werden. Bei den folgenden Betrachtungen wird sich zeigen, daß zur Beschreibung des Transports in $\mu\text{-Si:H}$ neben dem perkolutiven Charakter die Existenz von Fluktuationen der Bandkanten angenommen werden muß.

5.2 Thermionische Emission über Potentialbarrieren

Das Konzept der thermionischen Emission über Potentialbarrieren wurde von Seto [Set75] zur Beschreibung des Transports in polykristallinem Silizium eingeführt. In diesem Modell wird angenommen, daß sich an den Korngrenzen der Kristallite eine hohe Anzahl von Defektzuständen befindet. Diese werden vollständig oder nur teilweise durch eingefangene Ladungsträger ionisiert. Dadurch entstehen Potentialbarrieren, die von den Ladungsträgern durch thermionische Emission überwunden werden müssen. Das Modell wurde von Baccarani et al. [Bac78] erweitert auf den Fall, daß die Defektzustände eine kontinuierliche energetische Verteilung aufweisen. Orton und Powell [Ort80] haben zusätzliche Fallbeispiele über das Verhältnis von Debye-Länge und Kristallitgröße betrachtet. Im folgenden sollen diese Modellrechnungen in kurzer Form dargestellt werden.

5.2.1 Das Seto-Modell

Die Rechnungen von Seto gehen von den folgenden Annahmen aus: Das Material besteht aus identischen Kristalliten der Länge L . Es gibt nur einen Typ von Dotieratomen (im folgenden: Donatoren), die alle ionisiert sind und mit einer Konzentration N gleichmäßig im Kristalliten verteilt sind. Die Korngrenzen sind schmal im Vergleich zur Kristallitgröße und enthalten Defektzustände mit der Flächendichte N_t und einer festen energetischen Lage E_t . Die Defektzustände sind ursprünglich unbesetzt und werden durch Einfang eines Ladungsträgers geladen. Dadurch entsteht in jeder Kristallithälfte eine Verarmungszone der Länge $L/2-l$, die praktisch keine beweglichen Ladungsträger enthält. Um den Potentialverlauf $V(x)$ innerhalb eines solchen Kristalliten zu berechnen, ist die Poissonsgleichung

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{q \cdot N}{\epsilon} \quad (5-1)$$

mit der Randbedingung

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=l} = 0 \quad (5-2)$$

zu lösen. Dabei ist q die Elementarladung und ϵ die Dielektrizitätskonstante. Das Ergebnis für $l < |x| < L/2$ ist

$$V(x) = \frac{q \cdot N}{2\epsilon} (x-l)^2 + V_C^0, \quad (5-3)$$

wobei V_c^0 das Potential der Leitungsbandkante im neutralen Gebiet ($|x| < l$) ist (Abbildung 5.5).

Zur Berechnung der Barrierenhöhe sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- $N \cdot L < N_t$: In diesem Fall sind die Defektzustände nur teilweise gefüllt, und die Verarmungszone erstreckt sich über den ganzen Kristalliten ($l=0$). Für die Barrierenhöhe gilt dann:

$$E_B = \frac{q^2 L^2 N}{8\epsilon} \quad (5-4)$$

Sie steigt also linear mit der Donatorkonzentration N und quadratisch mit der Kristallitgröße L an.

- $N \cdot L > N_t$: Jetzt ist ein Kristallit nur teilweise von Ladungsträgern entleert und alle Defektzustände an der Korngrenze sind gefüllt. Für die Barrierenhöhe erhält man in diesem Fall

$$E_B = \frac{q^2 N_t^2}{8\epsilon N} \quad (5-5)$$

Wird also bei konstanter Grenzflächendefektdichte N_t die Donatorkonzentration erhöht, so steigt die Barrierenhöhe zunächst linear mit der Dotierung an, bis zu einem Maximalwert, der

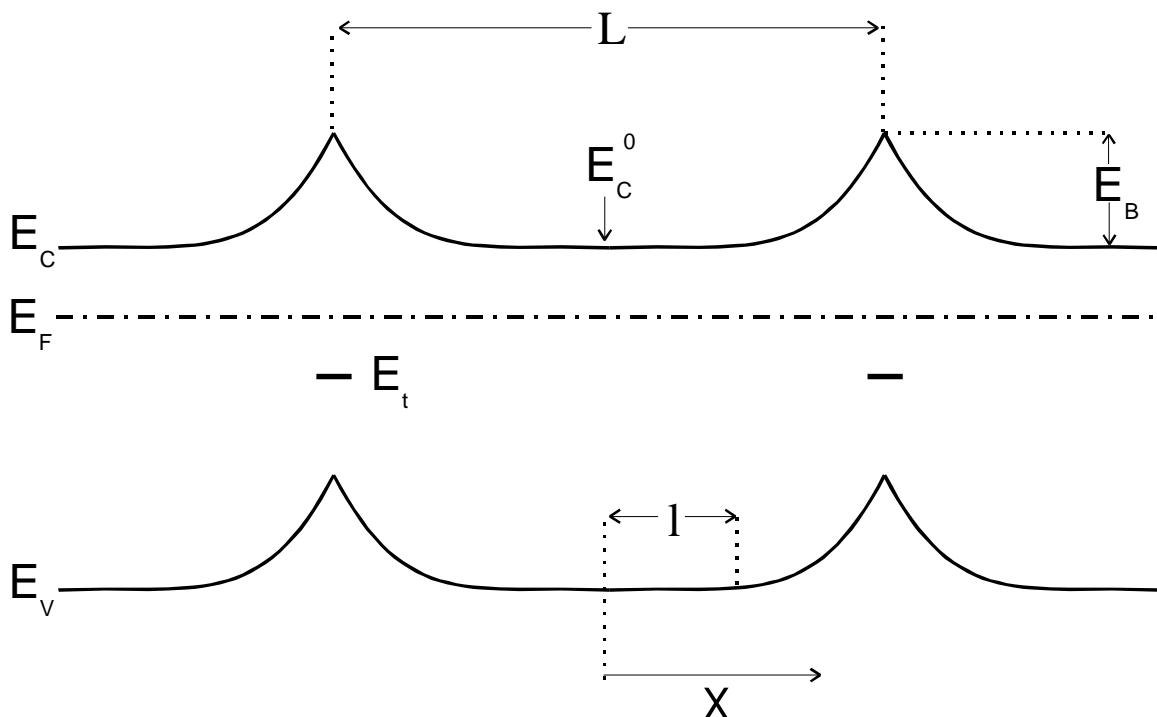


Abb. 5.5: Räumlicher Verlauf von Leitungsband- (E_C) und Valenzbandkante (E_V) im Barrierenmodell. E_C^0 ist die Lage des Leitungsbands in der Mitte des Kristalliten. Die Höhe der Barrieren ist E_B .

bei $N \cdot L = N_t$ liegt, um dann bei weiter steigender Dotierung mit $1/N$ abzufallen.

Kennt man die Höhe der Potentialbarriere E_B , so läßt sich der thermionische Emissionsstrom J_{th} über die Barriere berechnen. Bei nicht zu großer angelegter Spannung ($V_a < kT/q$) und der Bedingung $E_B > kT$ gilt:

$$J_{th} = \frac{q^2 n_a L}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \cdot V_a \quad (5-6)$$

Dabei ist m^* die effektive Masse und n_a die mittlere Konzentration der Ladungsträger in einem Kristalliten. Baccarani et al. [Bac78] verwenden an dieser Stelle nicht n_a , sondern die Trägerkonzentration n_0 in der Mitte des Kristalliten. Orton und Powell [Ort80] diskutieren das Verhältnis von n_a und n_0 : Solange die Debye-Länge L_D nicht klein ist gegen die Kristallitgröße L , liegt n_a/n_0 im Bereich 0.4-1.

Aus der Proportionalität zwischen Strom und angelegter Spannung in Gleichung (5-6) ergibt sich für die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{q^2 L n_a}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (5-7)$$

Zur Bestimmung der mittleren Ladungsträgerdichte n_a kann ein Boltzmann-Ansatz verwendet werden, nämlich

$$n(x) = N_C \cdot \exp\left(-\frac{qV(x) - E_F}{kT}\right), \quad (5-8)$$

wobei N_C die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes und E_F das Fermi-Niveau ist. Integriert man $n(x)$ über den Kristalliten und teilt das Ergebnis durch die Kristallitgröße L , so erhält man die mittlere Ladungsträgerkonzentration n_a . Zur Berechnung von σ müssen wieder die zwei Fälle geringer und hoher Dotierung unterschieden werden. Die Ergebnisse eingesetzt in Gleichung (5-7) ergeben

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_C^0 - E_F}{kT}\right) \quad \text{für } N \cdot L < N_t \quad (5-9)$$

$$\sigma \propto T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad \text{für } N \cdot L > N_t \quad (5-10)$$

Für schwach dotierte Filme hängt gemäß (5-9) die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit nicht explizit von der Barrierenhöhe ab, sondern nur die von n_a . Sowohl Baccarani et al [Bac78] als auch Orton und Powell [Ort80] finden für diesen Fall jedoch aufgrund anderer Näherungen eine Abhängigkeit des Exponenten von der energetischen Lage der Defekte, E_t , gemäß

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_C^0 - E_t}{kT}\right) \quad (5-11)$$

Über die Beziehung $\sigma = q \cdot n_a \cdot \mu_{\text{eff}}$ und Gleichung (5-7) kann eine effektive Beweglichkeit μ_{eff} berechnet werden:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{qL}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (5-12)$$

Da die Barrierenhöhe als Funktion der Dotierung ein Maximum aufweist, ist ein Minimum der Beweglichkeit bei $N \cdot L = N_t$ zu erwarten, was bei polykristallinem Silizium auch experimentell beobachtet wurde [Set75].

Es stellt sich nun die Frage, in welcher Beziehung die in Gleichung (5-12) berechnete effektive Beweglichkeit zur gemessenen Hall-Beweglichkeit steht. Für polykristallines Material wurde gezeigt, daß die mit dem Hall-Effekt bestimmte Ladungsträgerdichte n_H mit der im Innern des Kristalliten übereinstimmt, falls die Leitfähigkeit der Kristallite viel größer als die der Korngrenzen ist [Vol50, Kam71]. Eine weitere Voraussetzung ist, daß die Beweglichkeit nicht von der räumlichen Position im Kristalliten abhängt [Pet58]. Seto [Set75] und auch Baccarani et al. [Bac78] nehmen an, daß diese Bedingungen erfüllt sind und somit $n_H = n_a$ gilt. Orton und Powell [Ort80] weisen darauf hin, daß diese Aussage nicht gesichert sei, daß aber, wie oben schon berichtet, $n_a \approx n_0$ gilt. Demnach kann angenommen werden, daß mit guter Genauigkeit

$$n_H \approx n_0 = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C^0 - E_F}{kT}\right) \quad (5-13)$$

und

$$\mu_H = \mu_{\text{eff}} \quad (5-14)$$

gilt. Auch Modellrechnungen zum Perkulationsproblem [Ove98] ergeben eine gute Übereinstimmung zwischen μ_H und der mittleren Ladungsträgerbeweglichkeit, solange der kristalline Volumenanteil oberhalb der Perkulationsschwelle liegt.

Im Rahmen des Seto-Modells wurde die Thermokraft in der Literatur nicht behandelt. Willeke et al. haben angenommen, daß die Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit der Thermokraft im $\mu\text{-Si:H}$ auf der Basis der kristallinen Transporttheorie beschrieben werden kann. [Wil82]. Für einen nicht-entarteten Halbleiter gilt in diesem Fall

$$S = \frac{k}{q} \left[\ln\left(\frac{N_C}{n}\right) + A_C \right], \quad (5-15)$$

wobei n die Ladungsträgerdichte, N_C die effektive Zustandsdichte an der Leitungsbandkante und A_C der Koeffizient der Transportwärme ist. A_C hängt vom Streumechanismus des Transports ab und wird im allgemeinen als temperaturunabhängig betrachtet [See97]. In einkristallinen Halbleitern liegt der Wert von A_C zwischen 2 für Streuung an akustischen Phononen und 4 für Streuung an geladenen Störstellen. Beim einkristallinen Silizium gilt für die effektive Zustandsdichte des Leitungsbands, N_C , aufgrund des wurzelförmigen Verlaufs der Zustandsdichte die Beziehung [Sze69]

$$N_C \approx 5.4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} (T / K)^{3/2}. \quad (5-16)$$

Die Ladungsträgerdichte n ist von Willeke et al. sowohl beim Hall-Effekt als auch bei der Thermokraft als mittlere Trägerdichte n_a interpretiert worden. Da n_a nahezu identisch ist mit der Trägerdichte n_0 in der Mitte der Kristallite, für die die Formel (5-13) gilt, folgt aus (5-15)

$$S \approx \frac{k}{q} \left(\frac{E_c^0 - E_F}{kT} + A_C \right), \quad (5-17)$$

Der Abstand des Fermi-Niveaus von der Leitungsbandkante entspricht bis auf $A_C kT$ dem Produkt qST . Schiebt das Fermi-Niveau E_F proportional zur Temperatur, so ergibt sich eine konstante Thermokraft.

5.2.2 Transport über Barrieren in $\mu\text{c-Si:H}$

Im Modell von Seto sind die Potentialbarrieren durch geladene Defektzustände bedingt, die an den Korngrenzen der Kristallite lokalisiert sind [Set75]. Es stellt sich die Frage, ob dieses für polykristallines Material entwickelte Modell auch auf $\mu\text{c-Si:H}$ anwendbar ist.

Zunächst soll diskutiert werden, welcher der beiden von Seto unterschiedenen Zusammenhänge von $N \cdot L$ und N_t in den untersuchten Proben vorliegt. Im Falle $N \cdot L > N_t$ sind sowohl σ (Gln. 5-10) als auch μ_H (Gln. 5-12) aktiviert mit einer Aktivierungsenergie, die der Barrierenhöhe entspricht, und folglich ist die Ladungsträgerdichte n in diesem Fall nahezu unabhängig von der Temperatur. Ein solches Verhalten wurde jedoch an den hier untersuchten Proben nicht festgestellt (vgl. 4.3.2). Dies führt zur Annahme, daß hier $N \cdot L < N_t$ gilt. In diesem Fall ist σ nach Seto (Gleichung 5-9) abhängig von $E_c^0 - E_F$, was bei einer Temperaturabhängigkeit von E_F zu dem beobachteten Verhalten von σ führen kann.

Im mikrokristallinen Silizium mit einer mittleren Kristallitgröße L von 10nm gibt es eine hohe Dichte von Kristalliten, nämlich 10^{18} cm^{-3} . Wenn an jeder Kristallitoberfläche eine Potentialbarriere existierte, müßten mehr als 10^{18} Ladungsträger pro cm^3 in Defektzuständen lokalisiert

sein, und es müßten ebenso viele entleerte Donatorzustände existieren [Ruf98]. Dies ist in nominell undotiertem Material nur schwer vorstellbar. Außerdem hat sich bei der Serie B gezeigt, daß die n-Leitung des $\mu\text{c-Si:H}$ durch Zugabe von 4ppm B_2H_6 kompensiert werden kann. Nimmt man an, daß Bor mit derselben Effizienz wie Silizium in die wachsende Schicht eingebaut wird, so ergibt sich eine Akzeptordichte von $4 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$, also etwa eine Größenordnung weniger als die im Rahmen des Barrierenmodells erforderliche Donatordichte.

Nach Orton und Powell [Ort80] können sich Potentialbarrieren nur ausbilden, wenn die Debye-Länge

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot kT}{Nq^2}} \quad (5-18)$$

kleiner oder vergleichbar $L/2$ ist. Wählt man $L=10\text{nm}$, so ergibt sich $N \approx 7 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Ein ähnlicher Wert für die Donatorkonzentration N ergibt sich aus der Barrierenhöhe E_B . Diese ist nach Gleichung (5-12) identisch mit der Aktivierungsenergie der Hall-Beweglichkeit und liegt demnach bei den hier untersuchten Proben zwischen 40 und 90 meV. Nach dem Modell von Seto ergibt sich nach Gleichung (5-4) für $L=10\text{nm}$ und $E_B=69\text{meV}$ (undotierte Probe mit $f_S=1.5\%$) $N=3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Ein solcher Werte für N erscheint für undotiertes Material jedoch zu hoch. Wäre dennoch im mikrokristallinen Silizium $N=3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$, dann müßte auch die Defektdichte etwa diesen Wert haben, da die mit dem Hall-Effekt bestimmte Ladungsträgerkonzentration für undotiertes Material nur etwa 10^{16}cm^{-3} beträgt. Die Defektdichte wäre dann um zwei Größenordnungen höher als die aus ESR-Untersuchungen ermittelte Dichte von neutralen Dangling-Bonds (D^0) [Kan99].

Allerdings bleibt anzumerken, daß in der ESR nur paramagnetische Defekte spektroskopiert werden können, so daß die tatsächlich vorhandene Defektdichte höher sein kann. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Defektdichte scheinbar unabhängig von der Dotierung ist [Mül98, Kan99]. Dieses Ergebnis kann nämlich durch die Annahme erklärt werden, daß die Zunahme der Defektdichte bei steigender Dotierung durch eine Umladung der Defekte aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus scheinbar kompensiert wird. Auch aus PDS-Messungen (Abschnitt 4.2) kann die Defektdichte in $\mu\text{c-Si:H}$ nicht bestimmt werden, da der Absorptionskoeffizient von mikrokristallinem Silizium im Bereich der Defektabsorption sehr hoch ist. Wenn auch der Wert der Defektdichte in $\mu\text{c-Si:H}$ nicht bekannt ist, so scheint doch eine Donatorkonzentration von $3 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ für die untersuchten Proben wenig realistisch.

Neben den Kristalliten ist in $\mu\text{c-Si:H}$ eine weitere Mikrostruktur durch die Kolumnen gegeben. Da die Ladungsträgerdichte n bei den untersuchten Proben stark temperaturabhängig ist, gilt, wie oben geschildert, weiterhin der Fall $N \cdot L < N_t$. Bei einem mittleren Durchmesser der Kolumnen von 100nm erhält man nach (5-4) für $E_B = 69\text{meV}$ (undotierte Probe mit $f_S = 1.5\%$) $N = 3 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-3}$, was mit der oben abgeschätzten kompensierenden Akzeptordichte leicht zu erreichen ist und auch dem Wert der Defektdichte aus der ESR entspricht. Auch die Bedingung, daß die Debye-Länge L_D kleiner als $L/2$ sein sollte, ist in diesem Fall erfüllt. Mit dem obigen Wert für N ergibt sich nämlich $L_D = 23\text{nm}$. Damit kommt man zu folgender Schlußfolgerung: Existieren in $\mu\text{c-Si:H}$ -Filmen Potentialbarrieren, dann sind sie nicht an den Kristallitgrenzen, sondern an den Kolumnenoberflächen lokalisiert.

Es gibt jedoch auch mit dieser Annahme experimentelle Befunde, die sich im Rahmen des bisher beschriebenen Modells nicht erklären lassen. So wurde innerhalb der Serie B eine leichte Abnahme von E_H mit steigender Dotierung gefunden (vgl. 4.3.2). Dies steht jedoch im Widerspruch zu Gleichung (5-4), die ein lineares Anwachsen von E_B mit steigendem N beschreibt. Eine Abnahme von E_B mit steigendem N wäre nach Gleichung (5-5), also für den Fall $N \cdot L > N_t$, zu erwarten, allerdings sollte dann die Trägerdichte n nahezu unabhängig von der Temperatur sein, was im Widerspruch zum experimentellen Befund steht.

Auch der Vorfaktor der Beweglichkeit, μ_0 , läßt sich im Rahmen des Seto-Modells nicht verstehen. Experimentell wurde bei n -leitenden Proben $\mu_0 \approx 10\text{cm}^2/\text{Vs}$ gefunden, was nach Gleichung (5-12) für $m^* = 0.3 \cdot m_e$ zu einem Wert von $L = 1\text{nm}$ führt, der sehr klein ist gegen die Ausdehnung der Kolumnen. Eine quantitative Anwendung des Barrierenmodells auf schwach dotiertes $\mu\text{c-Si:H}$ bereitet demnach einige Probleme. Mögliche Lösungsansätze dazu werden in Abschnitt 5.2.3 diskutiert.

Die temperaturabhängige Lage des Fermi-niveaus

In Abschnitt 4.3.1 wurde berichtet, daß zwischen dem Vorfaktor σ_0 und der Aktivierungsenergie E_σ der Leitfähigkeit eine Meyer-Neldel Beziehung vorliegt. Diese Beziehung tritt auch in anderen Systemen auf, wie z.B. $a\text{-Si:H}$ [Bey77]. Bei diesem Material kann sie durch eine statistische Verschiebung des Fermi-Niveaus erklärt werden. Weiterhin läßt die annähernd temperaturunabhängige Thermokraft nach Gleichung (5-17) auf eine starke Verschiebung des Fermi-niveau mit der Temperatur schließen. Es soll deshalb hier untersucht werden, welche Aussagen über das Fermi-Niveau aus den experimentellen Ergebnissen gewonnen werden können..

Die Größe $E_C^0 - E_F$ kann sowohl aus der effektiven Ladungsträgerdichte n_H als auch aus der Thermokraft S berechnet werden. Nach (5-13) und (5-17) gilt:

$$E_C^0 - E_F = kT \cdot \ln \left(\frac{N_C}{n_H} \right) \quad (5-19)$$

$$E_C^0 - E_F = qST - A_C kT \quad (5-20)$$

Da A_C für die hier untersuchten Proben nicht bekannt ist, wird ein mittlerer Wert von $A_C=3$ gewählt [Wil92]. Für N_C wird die Beziehung für einkristallines Siliziums nach Gleichung (5-16) in (5-19) eingesetzt, bei den p-Typ Proben entsprechend $N_V=2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot (T/K)^{3/2}$. Das

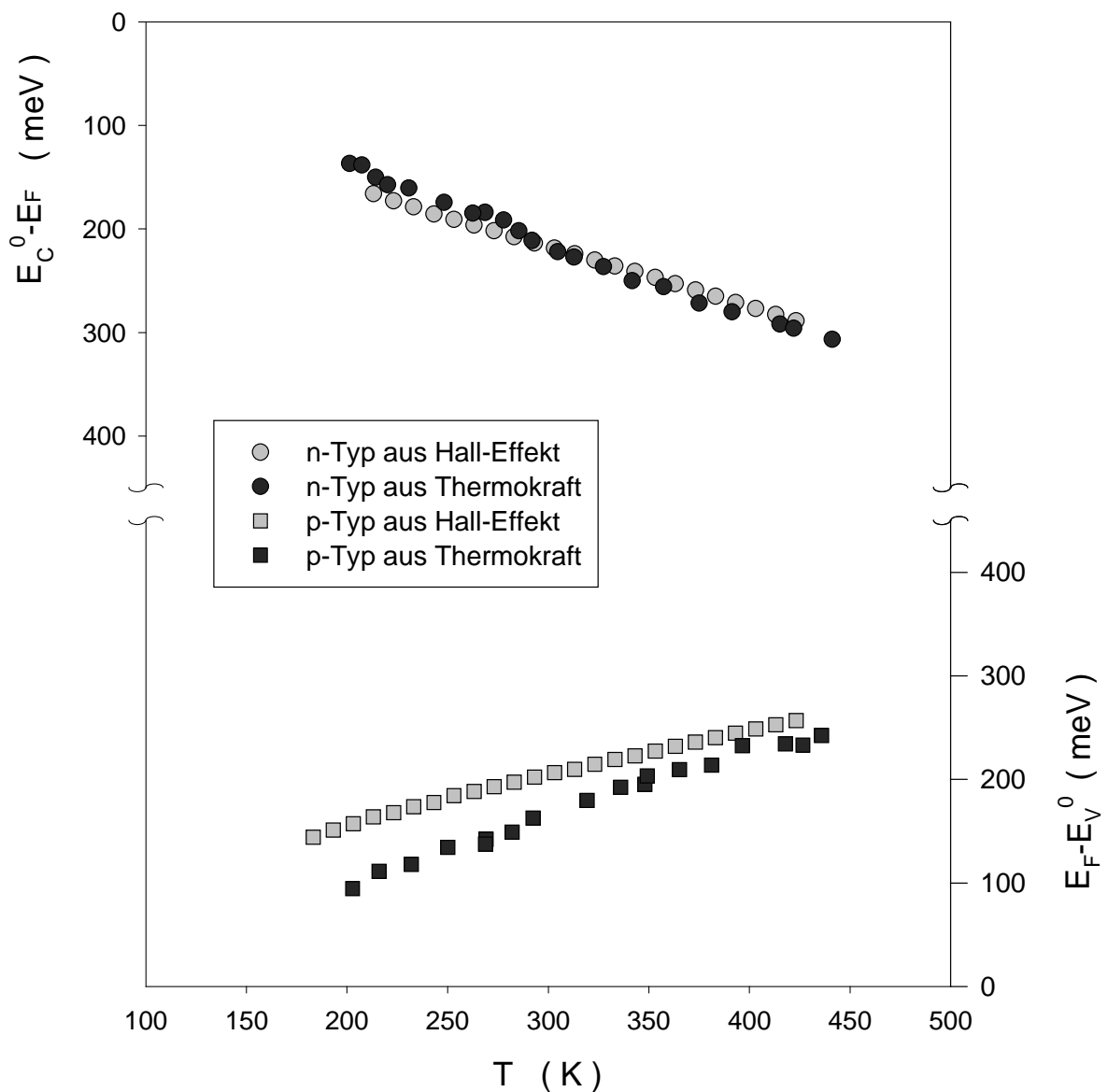


Abb. 5.7: Die Position der Fermienergie E_F relativ zu den Bandkanten in der Mitte der Kristallite als Funktion der Temperatur berechnet aus den Ergebnissen der Hall-Effekt- und der Thermokraft-Messung für eine n-Typ ($f_s=1.5\%$) und eine p-Typ (20ppm B_2H_6) Probe.

Ergebnis ist für eine n-leitende Probe mit $f_S=1.5\%$ und eine p-leitende mit 20ppm B_2H_6 in Abbildung 5.7 dargestellt. In beiden Fällen ergibt sich eine Verschiebung des Fermi-Niveaus zur Bandmitte mit steigender Temperatur. Die Verschiebung ist in erster Näherung linear und kann deshalb durch

$$E_C^0 - E_F = (E_C^0 - E_F)_0 + \gamma_F \cdot T \quad (5-21)$$

angenähert werden. Der aus den beiden Messungen erhaltene Temperaturkoeffizient γ_F ist jedoch unterschiedlich. Aus den Hall-Effekt-Daten der n-Typ-Probe erhält man $\gamma_F=6.7k$, aus der Thermokraft dagegen $\gamma_F=8.4k$. Bei der p-Typ Probe lauten die entsprechenden Werte $\gamma_F=5.3k$ (Hall-Effekt) und $\gamma_F=7.4k$ (Thermokraft). Um diese Unterschiede zu eliminieren, haben Willeke et al. [Wil82] angenommen, daß im $\mu c\text{-Si:H}$ die effektive Zustandsdichte N_C nicht durch (5-16), sondern allgemeiner durch ein Potenzgesetz der Form

$$N_C = b \cdot T^\nu \quad (5-22)$$

beschrieben werden kann. Sie fanden dabei Exponenten ν zwischen 3 für undotierte und 2 für hochdotierte Proben, im Gegensatz zu $3/2$ bei einkristallinem Silizium. Folgt man diesem Ansatz, so erhält man für die in Abbildung 5.7 dargestellten Proben Werte von $\nu=3.6$ (n-Typ) und $\nu=5.5$ (p-Typ). Die genannten Autoren [Wil82] haben den Wert $\nu=3$ mit der Annahme einer quadratischen Zunahme der Zustandsdichte oberhalb der Bandkante in $\mu c\text{-Si:H}$ erklärt., die jedoch fraglich erscheint. Noch weniger gibt es für höhere Werte von ν eine physikalisch sinnvolle Deutung. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Unterschiede in Abbildung 5.7 nicht durch die Temperaturabhängigkeit der effektiven Zustandsdichte bedingt sind, sondern durch die Anwendung von Formeln, welche die Eigenschaften der $\mu c\text{-Si:H}$ -Proben nicht mit guter Genauigkeit beschreiben können.

5.2.3 Alternative Mechanismen für einen barrierenlimitierten Transport

Wie im letzten Abschnitt diskutiert wurde, kann im Rahmen des Seto-Modells das aktivierte Verhalten der Hall-Beweglichkeit verstanden werden. Die temperaturabhängigen Messungen der Dunkelleitfähigkeit zeigen kein einfach aktiviertes Verhalten. Bei schwach dotierten Proben läßt sich dies nach Gleichung (5-9) mit einer temperaturabhängigen Lage des Fermi-Niveaus verstehen. Bei stärkerer Dotierung erwartet man dagegen ein aktiviertes Verhalten nach Gleichung (5-10), was jedoch nicht beobachtet wird [Hap95]. Im folgenden sollen

deshalb einige zusätzliche Aspekte zum Transport über Potentialbarrieren, die in der Literatur betrachtet werden, kurz vorgestellt werden.

- Tunnelprozesse durch Potentialbarrieren

Potentialbarrieren können von den Ladungsträgern nicht nur durch thermionische Emission überwunden werden, sondern auch durch Tunnelprozesse. Im Falle hoch dotierter Proben ist die Barrierenbreite klein gegenüber der Kristallitgröße. Die Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeit solcher Filme konnte durch eine Kombination aus einem aktivierten Verhalten bei hohen Temperaturen und einem Tunnelbeitrag, der im Tieftemperaturbereich dominiert, sehr gut beschrieben werden [Hap95]. Dabei wurde eine Breite der Tunnelbarriere von etwa 2nm gefunden. Dieser Wert ist etwa so groß wie bei polykristallinen Materialien [Kub77].

Bei den hier untersuchten Proben ist die Dotierung jedoch so gering, daß die Debye-Länge deutlich größer als 2nm ist. Bei solch breiten Barrieren ist ein merklicher Beitrag des Tunnelstroms zur Gesamtleitfähigkeit nur im Tieftemperaturbereich zu erwarten, der hier nicht untersucht wurde.

- Potentialbarrieren durch Bereiche mit unterschiedlicher Bandlücke

Wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wurde, muß bei der Anwendung des Barrierenmodells auf undotiertes mikrokristallines Silizium entweder eine Lokalisierung der geladenen Defekte auf den Kolumnengrenzen oder eine relativ hohe Donatorkonzentration angenommen werden, um die mit dem Hall-Effekt gefundenen Barrierenhöhen zu erklären. Eine weitere Erklärung, die in der Literatur diskutiert wird, ergibt sich aus der unterschiedlichen Bandlücke von kristallinem und amorphem (a-Si:H) Silizium [Luc93a]. Es ist denkbar, daß die Kolumnengrenzen als amorphe Bereiche betrachtet werden können, deren Bandlücke mit der von a-Si:H vergleichbar ist. Diese ist mit Werten von etwa 1.7eV deutlich größer als die Bandlücke des kristallinen Siliziums von 1.1eV. An den Grenzen zwischen amorphen und kristallinen Bereichen sollte deshalb eine Bandversetzung auftreten und damit zwischen zwei Kolumnen eine Barriere, die die Ladungsträger überwinden müssen. Nocera et al. [Noc95] haben gezeigt, daß ihre Ergebnisse von Leitfähigkeits- und Hall-Effekt-Messungen an hochdotiertem $\mu\text{-Si:H}$ durch Tunnelprozesse über lokalisierte Zustände in den amorphen Bereichen beschrieben werden können. Bei dieser Betrachtungsweise beruhen die

Potentialbarrieren auf der mehrphasigen Natur des Materials und sind nicht durch geladene Defekte an den Korngrenzen bedingt.

Die vorliegenden Ergebnisse des Photo-Hall-Effekts stehen jedoch im Widerspruch zu dieser Vorstellung. Wie in Abschnitt 4.3.5 berichtet wurde, nimmt bei Beleuchtung die Hall-Beweglichkeit zu und ihre Aktivierungsenergie ab, was nach Gleichung (5-12) durch eine Reduzierung der Barrierenhöhe bedingt ist. Da die Bandlücken durch die optische Anregung nicht geändert werden, ist im Rahmen der Vorstellungen von Nocera et al. keine Änderung der Beweglichkeit durch die Beleuchtung zu erwarten. Werden die Barrieren dagegen, wie im Seto-Modell durch geladene Defekte erzeugt, so können bei Belichtung Minoritätsladungsträger in diesen Zentren eingefangen werden und diese teilweise neutralisieren. Dies sollte zu einer Verringerung der Barrierenhöhe und damit zu einer größeren und schwächer aktivierten Hall-Beweglichkeit als im Dunkeln führen, wie es im Experiment auch beobachtet wurde.

- Verteilung von Barrierenhöhen

Nur wenn der elektrische Transport durch thermionische Emission über Potentialbarrieren gleicher Höhe erfolgt, ist ein einfach aktiviertes Verhalten der Hall-Beweglichkeit zu erwarten.

Die strukturellen Untersuchungen haben nun aber gezeigt, daß sowohl die Größe als auch die Form der kristallinen und ungeordneten Bereiche im mikrokristallinen Silizium eine große Variation aufweisen. Auch der Durchmesser der Kolumnen variiert und es ist anzunehmen, daß auch die Dichte der Donatoren, N , fluktuiert. Infolge der Abhängigkeit der Barrierenhöhe von N und L (Gleichung (5-4)) dürfte demnach auch eine räumliche Verteilung von Barrierenhöhen E_B im mikrokristallinen Silizium existieren. Bei niedrigen Temperaturen wird der Transport vornehmlich nur über flache Barrieren stattfinden. Mit steigender Temperatur tragen dann immer mehr Transportpfade mit höheren Barrieren zum Transport bei, was zu einem Anwachsen der effektiven Aktivierungsenergie führt. Eine Verteilung von Barrierenhöhen sollte somit ein gekrümmtes Verhalten der Hall-Beweglichkeit in der Arrhenius-Darstellung zur Folge haben.

Bei den Proben der Serie A wurde ein solches Verhalten jedoch nicht beobachtet. Man muß jedoch beachten, daß der untersuchte Temperaturbereich relativ klein ist und daß auch die Dunkelleitfähigkeit dieser Proben bei hohen Temperaturen annähernd einfach aktiviert ist. Ein Abweichen der Hall-Beweglichkeit von der Aktivierung in einem größeren Temperaturbereich ist jedoch nicht auszuschließen.

Bei den Hall-Untersuchungen an der Serie A wurde weiterhin gefunden, daß die Aktivierungsenergie der Hall-Beweglichkeit und damit die Barrierenhöhe E_B systematisch mit zunehmendem kristallinen Gehalt abnimmt. Dieses Ergebnis kann erklärt werden durch die Annahme, daß die Anzahl von möglichen Transportpfaden mit steigendem kristallinen Gehalt zunimmt, wodurch Pfade mit hoher Aktivierungsenergie umgangen werden können.

Im Abschnitt 5.2.2 wurde gezeigt, daß Potentialbarrieren nicht an den Korngrenzen, sondern nur an den Kolumnengrenzen lokalisiert sein können. Wird nun weiterhin angenommen, daß die Defekte innerhalb der Kolumnen räumlich inhomogen verteilt sind, erhält man Potentialbarrieren mit fluktuierender Höhe entlang der Kolumnen-Oberfläche. Werner [Wer94] hat gezeigt, daß Grenzflächen mit Potentialfluktuationen zu einem gekrümmten Verhalten der Dunkelleitfähigkeit in der Arrhenius-Darstellung führen. Fluktuierende Potentialbarrieren erinnern an ein Modell, das für amorphes Silizium entwickelt wurde [Fri71,Ove89]. In dieser Vorstellung wird die Energie der elektronischen Zustände durch die inhomogene Verteilung von geladenen Defekten räumlich moduliert. Diese Modellvorstellung soll im nächsten Abschnitt genauer erläutert und auf ihre Anwendbarkeit bei $\mu\text{c-Si:H}$ geprüft werden.

Im Barrierenmodell kann das aktivierte Verhalten der Hall-Beweglichkeit verstanden werden. Während bei stärker dotierten Proben das gekrümmte Verhalten der Leitfähigkeit in der Arrhenius-Auftragung durch eine Verteilung von Barrierenhöhen in Zusammenhang mit perkolativen Transportpfaden erklärt werden kann, ist dieses Verhalten bei den hier untersuchten schwach dotierten Filmen auf die starke Temperaturabhängigkeit der Lage des Fermi-Niveaus zurückzuführen [Ruf98]. Um die gefundenen Barrierenhöhen quantitativ zu erklären muß angenommen werden, daß die Potentialbarrieren nicht an den Korngrenzen, sondern an den Kolumnengrenzen lokalisiert sind. Der Vorfaktor der Hall-Beweglichkeit ergibt jedoch viel zu geringe Ausdehnungen der Kolumnen von etwa 1nm. Alternativ könnten die Barrieren nicht durch geladene Zentren, sondern durch die unterschiedlichen Bandlücken kristalliner und amorpher Bereiche bedingt sein. Gegen die letztere Möglichkeit spricht jedoch die Abnahme von E_H unter Belichtung.

5.3 Ladungstransport bei Potentialfluktuationen

Das Konzept der Potentialfluktuationen wurde 1971 von Fritzsche für amorphe Halbleiter vorgeschlagen, um die unterschiedlichen Ergebnisse für die Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke aus optischen und elektrischen Untersuchungen zu erklären [Fri71]. Zunächst soll betrachtet werden, welchen Einfluß solche Potentialfluktuationen auf die Transporteigenschaften von a-Si:H haben.

5.3.1 Transport in a-Si:H

Wie auch im Barrierenmodell wird die Existenz von geladenen Zentren angenommen. Der Unterschied ist nun, daß diese Zentren nicht flächenhaft, sondern räumlich inhomogen verteilt sind. Eine gewisse Inhomogenität ist bereits bei einer statistischen Verteilung vorhanden. Die daraus resultierenden Potentialfluktuationen sind langreichweitig im Vergleich zu den

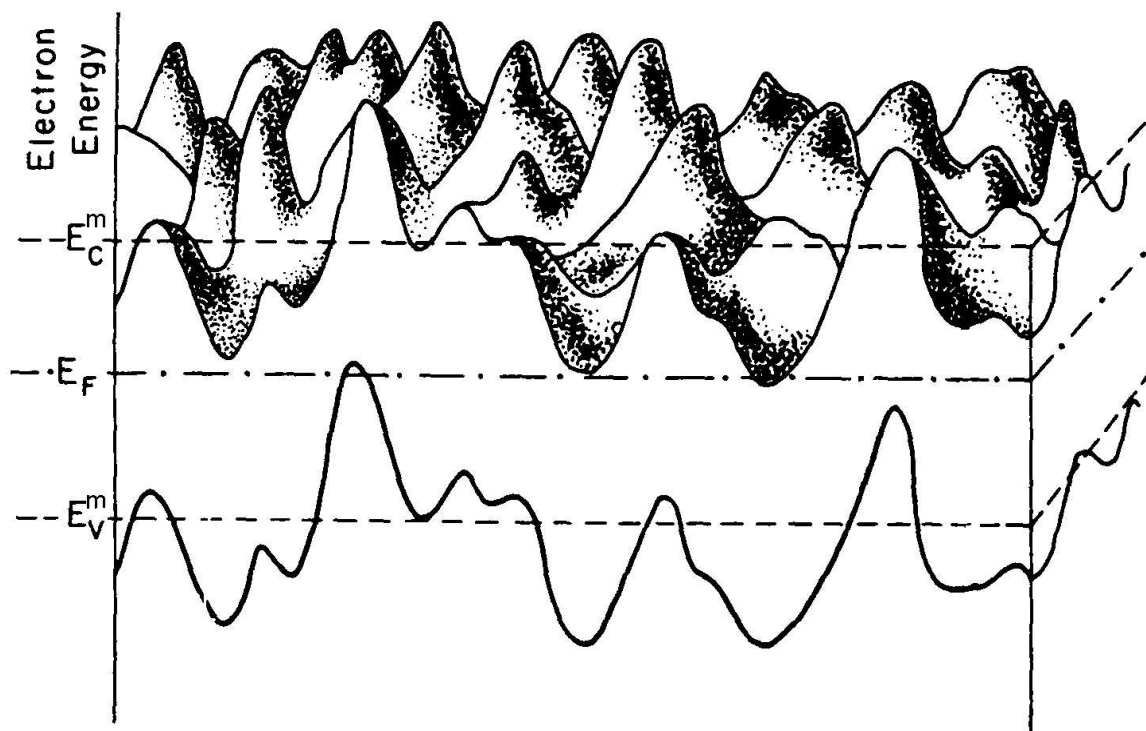


Abb. 5.4: Schematische Darstellung eines zweidimensionalen Systems mit langreichweitigen Potentialfluktuationen. E_C^m und E_V^m kennzeichnen die mittlere Lage der Bandkanten [Fri71].

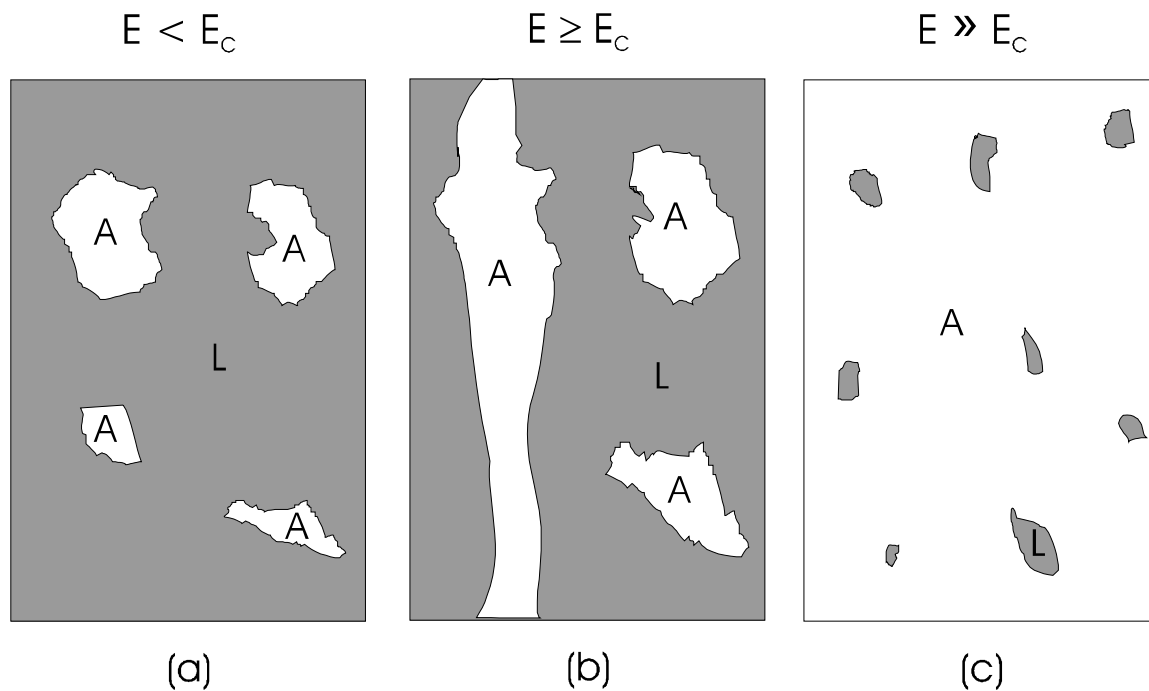


Abb. 5.5: Schnitt durch das Potentialgebirge bei verschiedenen Energien E . A bezeichnet ausgedehnte Zustände, L steht für lokalisierte Zustände.

Ausdehnungen der lokalisierten Zustände unterhalb der Beweglichkeitskante.

Abbildung 5.4 veranschaulicht die räumliche Variation der Bandkanten für ein zweidimensionales System. Der wichtigste Unterschied zum Barrierenmodell ist nun, daß die Ladungsträger nicht die hohen Potentialberge überwinden müssen, sondern sich entlang von Pfaden mit niedrigerer Energie durch das Potentialgebirge bewegen können. Betrachtet man die Situation eines Elektrons mit der Energie E , so ergibt sich eine Parallele zum Perkolationsproblem in Abschnitt 5.2. Ist die Energie E kleiner als eine Schwellenenergie E_C , so sind die Bereiche erlaubter Zustände nicht über die gesamte Probe ausgedehnt (Abbildung 5.5a) [Fri71]. Erst beim Überschreiten der Grenzenenergie E_C kommt es zu einem durchgehenden Leitungspfad über ausgedehnte Zustände durch die gesamte Probe (Abbildung 5.5b). Bei hohen Energien ($E \gg E_C$) sind die Bereiche lokalisierten Zustände zu kleinen Inseln zusammengeschrumpft (Abbildung 5.5c).

Die experimentell gefundene aktivierte Temperaturabhängigkeit der Größe Q nach Gleichung (4-10) konnte durch Modellrechnungen an einem Widerstandsnetzwerk nachvollzogen werden [Ove81b]. Die Rechnung wurde durchgeführt an einem Modellsystem, das aus $10 \times 10 \times 10$ Würfeln bestand, auf die eine bestimmte Anzahl von geladenen Zentren statistisch verteilt

wurde. Das daraus resultierende Potential wurde mit periodischen Randbedingungen berechnet und die Leitfähigkeit jedes Würfels durch eine gemittelte lokale Leitfähigkeit ersetzt. Die Gesamtleitfähigkeit σ sowie die Thermokraft S für das Gesamtsystem wurden mit Hilfe der Kirchhoffschen Regeln berechnet und das Ergebnis über verschiedene Verteilungen der geladenen Zentren gemittelt. Die Ergebnisse können im Temperaturbereich $\delta > 2kT$ beschrieben werden durch [Ove89]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_C^m - E_F}{kT} - 0.2 + 0.35 \frac{\delta}{kT}\right) \quad (5-23)$$

$$\frac{q}{k} S(T) = \frac{E_C^m - E_F}{kT} + A_C + 2 - 2.1 \frac{\delta}{kT} \quad (5-24)$$

$$Q(T) = \ln(\sigma_0 \cdot \Omega cm) + A_C + 1.8 - 1.75 \frac{\delta}{kT} \quad (5-25)$$

Dabei ist δ die mittlere Höhe der Potentialfluktuationen, σ_0 der Vorfaktor der Dunkelleitfähigkeit (in a-Si:H gilt: $\sigma_0 = 150 \Omega \text{cm}^{-1}$ [Ove89]) und E_C^m die mittlere Energie der Leitungsbandkante.

Die Q-Größe ist demnach in der Auftragung gegen $1/T$ eine Gerade und dieses Verhalten wird in Analogie zu einer Geraden in der Arrhenius-Darstellung „aktiviert“ genannt. Die mittlere Höhe der Potentialfluktuationen δ ist nach Gleichung (5-25) direkt korreliert mit der Aktivierungsenergie E_Q von Q und ist somit experimentell zugänglich. Es gilt:

$$E_Q = 1.75 \cdot \delta \quad (5-26)$$

Mit diesem Widerstandsnetzwerk konnte auch die Hall-Beweglichkeit berechnet werden [Ove81a]. Diese ist ebenfalls aktiviert gemäß

$$\mu_H = \mu_0 \cdot \exp\left(0.25 - 0.6 \frac{\delta}{kT}\right), \quad (5-27)$$

wobei μ_0 der Wert von μ_H ohne Fluktuationen ist und die Aktivierungsenergie E_H von der Höhe der Potentialfluktuationen abhängt gemäß

$$E_H = 0.6 \cdot \delta. \quad (5-28)$$

Diese Ergebnisse stehen qualitativ in Einklang mit dem bei amorphen Silizium beobachteten Verhalten. Allerdings läßt sich die dort beobachtete doppelte Vorzeichenanomalie des Hall-Effekts nicht erklären.

In Transportuntersuchungen an a-Si:H wurden Werte für E_Q im Bereich $50 \text{meV} < E_Q < 250 \text{meV}$ beobachtet [Ove83]. Um einen Wert von $E_Q = 100 \text{meV}$ mit einer statistischen räumlichen Verteilung von geladenen Zentren zu erhalten, muß deren Konzentration 10^{18}cm^{-3} betragen

[Hau82]. Zur Erklärung der hohen experimentell gefundenen E_Q -Werte wurde deshalb angenommen, daß die geladenen Zentren nicht statistisch, sondern räumlich stark inhomogen verteilt sind [Hau82].

5.3.2 Potentialfluktuationen in $\mu\text{c-Si:H}$

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Größe Q ein Maß für die Stärke der Potentialfluktuationen ist. Wie bei amorphem Silizium beobachtet man auch beim mikrokristallinen Silizium ein aktiviertes Verhalten von Q (s. Abschnitt 4.3.3), das durch

$$Q(T) = Q_0 - \frac{E_Q}{kT} \quad (5-29)$$

beschrieben werden kann. Nach Gleichung (5-26) ergibt sich für die hier untersuchten Proben mit $E_Q=135\text{-}186\text{meV}$ (vgl. Abschnitt 4.3.3) eine mittlere Höhe δ der Potentialfluktuationen von 77 bis 106meV. Diese Werte liegen innerhalb des Bereichs, der beim amorphen Silizium beobachtet wird [Ove83]. In Tabelle 5.1 sind die aus E_Q erhaltenen Werte als δ_Q bezeichnet und für einige typische Proben aufgelistet. Nach Gleichung (5-28) kann δ auch aus der Aktivierungsenergie der Hall-Beweglichkeit E_H ermittelt werden. Diese Werte sind in Tabelle 5.1 als δ_μ bezeichnet. Beim Vergleich zwischen δ_Q und δ_μ ergibt sich, daß für n-Typ Proben $\delta_Q < \delta_\mu$ gilt. Das umgekehrte gilt für die beiden p-leitenden Proben. Beim a-Si:H stimmen die beiden Werte annähernd überein [Ove89]. Der extrapolierte Wert Q_0 liegt sowohl beim a-Si:H

Probe	$\sigma_0 / (\text{S cm}^{-1})$	δ_Q / meV	δ_μ / meV	δ_Q / δ_μ	γ_F / k
1.5% SiH ₄	183	89	115	0.77	6.5
2.25% SiH ₄	87	90	130	0.69	6.3
2 ppm PH ₃	104	77	108	0.71	4.4
20 ppm B ₂ H ₆	153	96	75	1.28	5.5
60 ppm B ₂ H ₆	64	88	76	1.16	4.3

Tabelle 5.1: Ermittelte Parameter bei der Bestimmung des Fermi-niveaus im Fluktuationenmodell. Details siehe Text

als auch beim $\mu\text{c-Si:H}$ im Bereich 9-10, was nach (5-25) einen nahezu probenunabhängigen Wert von $\ln(\sigma_0 \Omega \text{cm}) + A_C$ bedeutet. Die Werte dieser Größen werden im folgenden noch genauer diskutiert.

Wie oben erläutert, wurde zur Erklärung der stärkeren Fluktuationen ($\delta > 60 \text{ meV}$) in a-Si:H angenommen, daß die geladenen Zentren nicht statistisch, sondern räumlich stark inhomogen verteilt sind [Hau82]. In Anbetracht der inhomogenen Struktur des $\mu\text{c-Si:H}$ liegt es nahe anzunehmen, daß auch in diesem Material eine stark inhomogene Verteilung von geladenen Zentren vorliegt. Als mögliche Stellen erhöhter Defektdichte bieten sich hier die Kolumnengrenzen sowie Ansammlungen von Kristalliten mit Defekten an den Korngrenzen an. Diese Defekte können durch den Einfang freier Ladungsträger geladen sein. In diesem Bild läßt sich auch die Zunahme der Hall-Beweglichkeit bei Belichtung verstehen. Optisch erzeugte Minoritätsladungsträger könnten in geladenen Defekten eingefangen werden und diese teilweise neutralisieren. Dadurch würde sich die mittlere Höhe der Potentialfluktuationen verringern und nach Gleichung 5-28 auch die Aktivierungsenergie E_H abnehmen.

Die temperaturabhängige Lage des Fermi-niveaus im Fluktuationen-Modell

Wie auch im amorphen Silizium zeigen die experimentell ermittelten Größen σ_0 und E_σ in $\mu\text{c-Si:H}$ ein Meyer-Neldel Verhalten (vgl. Abschnitt 4.3.1). Eine mögliche Ursache ist die statistische Verschiebung der Fermi-Energie. Diese ist eine Konsequenz der temperaturabhängigen Fermi-Verteilung und der Neutralitätsbedingung. Lucovsky und Overhof haben darauf hingewiesen, daß nicht nur das normale Meyer-Neldel Verhalten, sondern auch das Anti-Meyer-Neldel Verhalten durch eine Zustandsdichteverteilung hervorgerufen werden kann, wie sie im amorphen Silizium existiert [Luc93b]. Die statistische Verschiebung des Fermi-Niveaus soll deshalb aus den experimentellen Ergebnissen mit Hilfe der Formeln (5-23) und (5-24) untersucht werden. Durch Umformen ergibt sich

$$E_C^m - E_F = kT \left(\ln \frac{0.82 \cdot \sigma_0}{\sigma_d(T)} \right) + 0.35 \cdot \delta \quad (5-30)$$

und

$$E_C^m - E_F = qST + 2.1 \cdot \delta - (A_C + 2)kT \quad (5-31)$$

Von den beiden Parametern σ_0 und A_C muß einer geeignet gewählt werden, der andere folgt dann aus Q_0 gemäß Gleichung (5-25). Im folgenden wurde wieder $A_C=3$ gewählt.

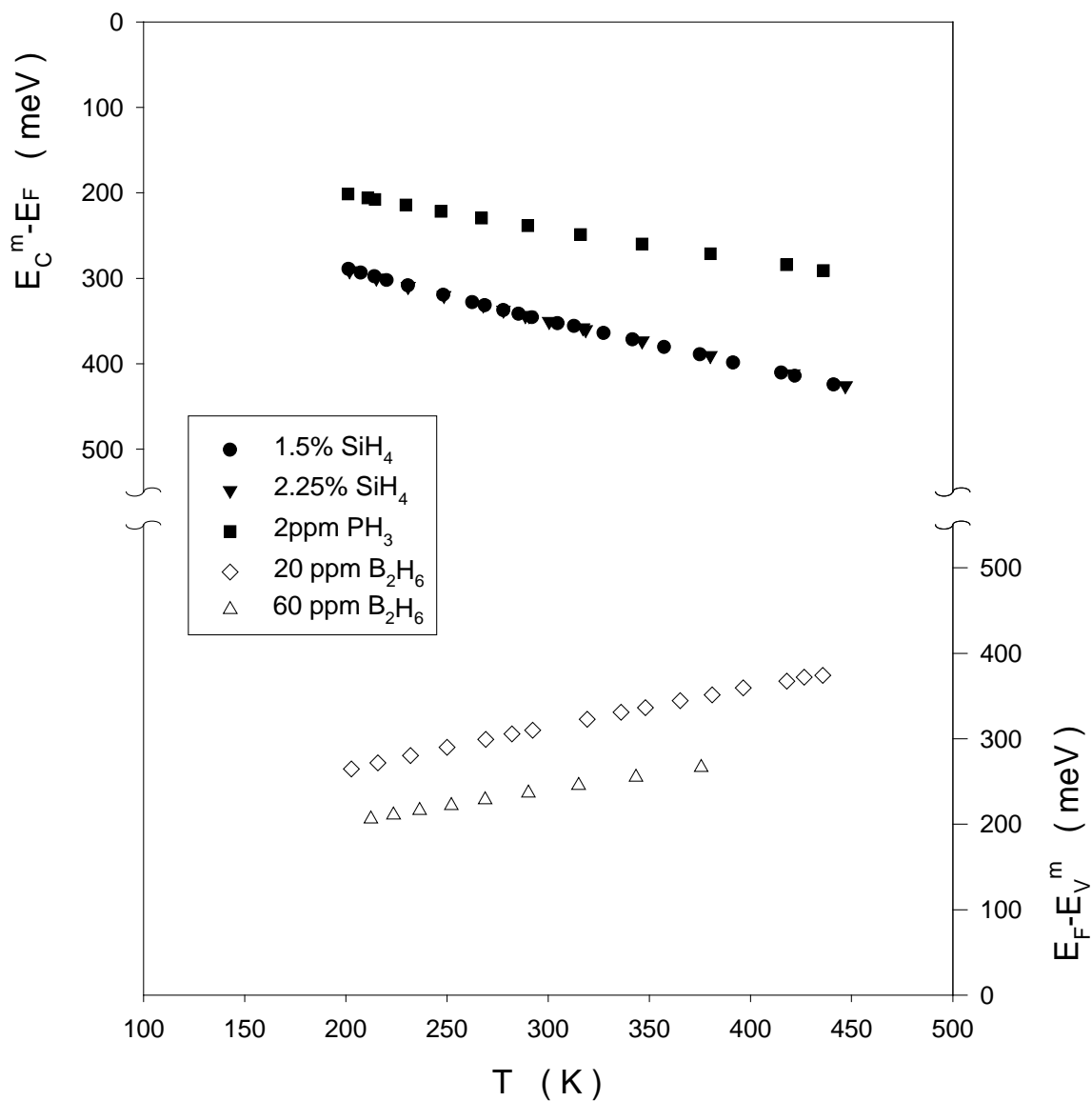


Abb. 5.11: Die Position der Fermienergie E_F relativ zur mittleren Energie der jeweiligen Bandkante, E_C^m bzw. E_V^m , als Funktion der Temperatur berechnet aus dem Fluktuationenmodell.

Das Ergebnis für drei n-leitende und zwei p-leitende Proben ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Für alle Proben ergibt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Übereinstimmung zwischen (5-30) und (5-31). Auch hier verschiebt sich wie in Abschnitt 5.3.2 das Fermi-niveau in Richtung Bandmitte mit steigender Temperatur. Die Verschiebung ist in erster Näherung linear und kann durch Gleichung (5-21) beschrieben werden. Der Temperaturkoeffizient γ_F liegt bei Werten zwischen 4.3k und 6.5k (Tabelle 5.1).

Die größeren Absolutwerte von $E_C - E_F$ in Abbildung 5.11 im Vergleich zu Abbildung 5.7 sind bedingt durch die unterschiedliche Lage der Referenzenergien E_C^m bzw. E_C^0 . Die erstere ist ja

im Fluktuationenmodell die räumlich gemittelte Energie der Bandkante, während E_C^0 im Barrierenmodell die minimale Energie der Bandkante ist. Die Temperaturshift γ_F ist relativ stark, was auf eine geringe und strukturlose Zustandsdichte $g(E)$ in dem von E_F überstrichenen Energiebereich und auf eine relativ niedrige Defektdichte hinweist. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Werte γ_F mit Berechnungen von γ_F in a-Si:H für verschiedene Defektdichten [Ove89] ergibt Werte von N_D im Bereich 10^{16} - 10^{17} cm⁻³.

Bei höher dotierten Proben liegt das Fermi-niveau näher bei der jeweiligen Bandkante. Außerdem ist die Temperaturshift abgeschwächt, was durch die Existenz eines Bandausläufers im μ c-Si:H ähnlich wie im a-Si:H [Luc93b] oder durch die Zunahme der Defektdichte mit steigender Dotierung [Ove89] bedingt sein kann. Die Abnahme von γ_F mit flacher werdendem E_F führt zu dem Anti-Meyer-Neldel Verhalten in Abbildung 4.15.

Der Vorfaktor der Leitfähigkeit σ_0 zeigt keine systematische Abhängigkeit von den Herstellungsparametern (Tabelle 5.1). Der Mittelwert von 120 S/cm liegt in der Größenordnung von dem in a-Si:H beobachteten Wert von 150 S/cm. Dort wird σ_0 von der minimalen metallischen Leitfähigkeit bestimmt [Ove89]. Nimmt man an, daß die effektive Zustandsdichte an der Bandkante in μ c-Si:H einen Wert wie im einkristallinen Silizium hat ($N_C=3 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ bei Raumtemperatur [Sze69]), so ergibt sich durch $\sigma_0=N_C \cdot e \cdot \mu_0$ ein Vorfaktor der Hall-Beweglichkeit von $\mu_0=25$ cm²/Vs. Dieser Wert entspricht der Beweglichkeit μ bei Abwesenheit von Potentialfluktuationen. Im Rahmen des Standard Transportmodells erhält man mit diesem Wert von μ_0 gemäß

$$\lambda = \frac{\mu \cdot m^* \cdot \bar{v}}{e} \quad (5-32)$$

ein mittlere freie Weglänge von 2.5 nm. Diese ist kleiner als die mittlere Kristallitgröße und könnte deshalb durch Streuung an Störstellen oder strukturellen Defekten innerhalb der Kristallite limitiert sein.

Im Fluktuationen-Modell kann das aktivierte Verhalten der Q-Größe und auch das der Hall-Beweglichkeit verstanden werden. Die Ergebnisse der Netzwerk-Rechnungen für a-Si:H lassen sich auf μ c-Si:H übertragen. Dabei weisen die relativ hohen Werte von E_Q und E_H auf eine räumlich stark inhomogene Verteilung von geladenen Zentren hin. Diese Defekte können durch optisch erzeugte Minoritätsladungsträger teilweise umgeladen werden wodurch die mittlere Höhe der Fluktuationen und damit die Aktivierungsenergie der Hall-Beweglichkeit bei Belichtung reduziert wird. Die Analyse der Meßergebnisse ergibt eine Verschiebung des

Fermi-Niveaus zur Mitte der Bandlücke mit steigender Temperatur. Diese ist auch für das gekrümmte Verhalten der Leitfähigkeit im Arrheniusplot verantwortlich. Die Verschiebung ist annähernd proportional zur Temperatur und führt zur Unabhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur. Mit zunehmender Dotierung wird die Verschiebung schwächer und verursacht damit das gefundene Anti-Meyer-Neldel Verhalten. Bis auf die etwas unterschiedlichen Werte für die mittlere Höhe δ der Potentialfluktuationen aus Hall-Effekt- und Thermokraftdaten ergeben sich bei der Anwendung des Fluktuationenmodells auf $\mu\text{c-Si:H}$ keine quantitativen Schwierigkeiten. Somit erscheint dieses Modell zur Beschreibung des Ladungstransports in $\mu\text{c-Si:H}$ viel besser geeignet als das Barrierenmodell.

Literaturverzeichnis

- [And77] D.A. Anderson, W.E. Spear, *Phil. Mag.* **36/3** (1977), 695
- [Bac78] G. Baccarani, B. Riccò, G. Spadini, *J. Appl. Phys.* **49/11** (1978), 5565
- [Bec96] N. Beck J. Meier, J. Fric, Z. Remeš, A. Poruba, R. Flückiger, J. Pohl, A. Shah, M. Vanecek, *J. Non-Crystal. Solids* **198-200** (1996), 903
- [Bey77] W. Beyer, H. Mell, H. Overhof, *Proc. 7th ICALS, Edinburgh* (1977), 328
- [Bey79] W. Beyer, R. Fischer, H. Overhof, *Phil. Mag. B* **39** (1979), 205
- [Bis86] R. Bisaro, J. Magarino, N. Proust, K. Zellama, *J. Appl. Phys.* **59/4** (1986), 1167
- [Boo96] K. Book, *Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg* (1996)
- [Bro57] S.R. Broadbent, J.M. Hammersley, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **53** (1957), 629
- [Brü98] R. Brüggemann, C. Main, *Phys. Rev. B* **57/24** (1998), R15080
- [Bub67] R.H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, John Wiley & Sons, New York (1967)
- [Car87] R. Carius, W. Fuhs, K. Weber, *Disordered Semiconductors*, Ed. M.A. Kastner, G.A. Thomas, S.R. Ovshinsky, Plenum Publishing Corporation (1987), 369
- [Cif94] J. Cifre, J. Bertomeu, J. Puigdollers, M.C. Polo, J. Andreu, A. Lloret, *Appl. Phys. A* **59/6** (1994), 645
- [Fin94] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius, H. Wagner, M. Scheib, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 2588
- [Flü95] R. Flückiger, J. Meier, M. Goetz, A. Shah, *J. Appl. Phys.* **77/2** (1995), 712
- [Fri71] H. Fritzsche, *J. Non-Cryst. Solids* **6** (1971), 49
- [Fri92] H. Fritzsche, B.-G. Yoon, D.-Z. Chi, M.Q. Tran, *J. Non-Cryst. Solids* **141** (1992), 123
- [Fuh83] W. Fuhs, H.M. Welsch, D.C. Booth, *Phys. Stat. Sol. (b)* **120** (1983), 197
- [Hap95] P. Hapke, *Dissertation, RWTH Aachen* (1995)
- [Hap96] P. Hapke, U. Backhausen, R. Carius, F. Finger, S. Ray, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **420** (1996), 789
- [Hau82] D. Hauschildt, W. Fuhs, H. Mell, *Phys. Stat. Sol. (b)* **111** (1982), 171
- [Hei61] R.R. Heikes, R.W. Ure, *Thermoelectricity: Science and Engineering*, Interscience, New York-London (1961), 313
- [Hei93] M. Heintze, W. Westlake, P.V. Santos, *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** (1993), 985

- [Hil86] B. Hilgenberg, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg (1986)
- [Hou98] L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, H. Wagner, *Phil. Mag. A* **77/6** (1998), 1447
- [Ise59] Isenberg, A.C. Beer, *J. Phys. Chem. Solids* **8** (1959), 507
- [Jac81] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Opt.* **20** (1981), 1333
- [Kak91] H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto, T. Tsuruoka, *J. Appl. Phys.* **70/12** (1991), 7374
- [Kam71] T. Kamins, *J. Appl. Phys.* **42** (1971), 4357
- [Kan91] J. Kanicki, *Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices: Optoelectronic Devices*, Artech House, London (1991)
- [Kan99] P. Kanschä, private Mitteilung
- [Klu74] H.P. Klug, L.E. Alexander in „X-Ray Diffraction Procedures“, John Wiley & Sons, New York (1974)
- [Kub77] A. Kubovy, M. Janda, *Phys. Stat. Sol. A* **40** (1977), 225
- [Kus88] M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **63** (1988), 2532
- [Lan59] Landolt-Börnstein, Bd.2, 6.Teil, Springer-Verlag, Berlin (1959)
- [Luc93a] G. Lucovsky, C. Wang, M.J. Williams, Y.I. Chen, D.M. Maher, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **283** (1993), 443
- [Luc93b] G. Lucovsky, H. Overhof, , *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** (1993), 973
- [Luy97] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius, F. Finger, *Phil. Mag. A* **75** (1997), 31
- [Mat83] A. Matsuda, K. Kumagai, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983), L34
- [Mat90] A. Matsuda, T. Goto, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **164** (1990), 3
- [Mei97] J. Meier, S. Dubail, R. Platz, P. Torres, U. Kroll, J.A.A. Selvan, N.P. Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner, R. Flückiger A. Shah, V. Shklover, K.-D. Ufert, *Solar Energy Materials* **49** (1997), 35
- [Mey37] W. Meyer, H. Neldel, *Z. Techn. Physik* **12** (1937), 588
- [Mül98] J. Müller, F. Finger, C. Malten, H. Wagner, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998), 1026
- [Noc95] A. di Nocera, A. Mittiga, A. Rubino, *J. Appl. Phys.* **78/6** (1995), 3955
- [Oor87] R.C. van Oort, M.J. Geerts, J.C. van den Heuvel, J.W. Metselaar, *Electronic Letters* **23/18** (1987), 967
- [Ort80] J.W. Orton, M.J. Powell, *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980), 1263

- [Ott97] M. Otte, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Paderborn (1997)
- [Ove81a] H. Overhof, Phil. Mag. B **44/2** (1981), 317
- [Ove81b] H. Overhof, W. Beyer, Phil. Mag. B **43/3** (1981), 433
- [Ove83] H. Overhof, W. Beyer, Phil. Mag. B **47** (1983), 377
- [Ove89] H. Overhof, P. Thomas, Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [Ove97] H. Overhof, M. Otte, Proceedings of the Ninth International School on Condensed Matter Physics: Varna, Bulgaria, ed. J.M. Marshall, World Scientific Publishing, Signapore (1997), 23
- [Ove98] H. Overhof, M. Otte, M. Schmidtke, U. Backhausen, R. Carius, , J. Non-Cryst. Solids **227-230** (1998), 992
- [Pet58] R.L. Petritz, Phys. Rev. **110** (1958), 1254
- [Pie87] K. Pierz, B. Hilgenberg, H. Mell, G. Weiser, J. Non-Crystal. Solids **97-98** (1987), 63
- [Pie90] K. Pierz, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1990)
- [Pra89] K. Prasad, F. Finger, H. Curtins, A. Shah, J. Baumann, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164** (1989), 27
- [Ric81] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Comm., **39** (1981), 625
- [Ros63] A. Rose, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Wiley-Interscience, New York (1963)
- [Ruf98] D. Ruff, H. Mell, L. Tóth, I. Sieber, W. Fuhs, , J. Non-Cryst. Solids **227-230** (1998), 1011
- [Sar82] F.-A. Sarott, Z. Iqbal, S. Veprek, Solid State Comm. **42/6** (1982), 465
- [See97] K. Seeger, Semiconductor Physics, Springer-Verlag, Berlin (1997)
- [Set75] Y.W. Seto, J. Appl. Phys. **46/12** (1975), 5247
- [Sha71] V.K.S. Shante, S. Krikpatrick, Adv. Phys. **20** (1971), 325
- [Shi87] N. Shibata, K. Fukuda, H. Ohtoshi, J. Hanna, S. Oda, I. Shimizu, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **95** (1987), 225
- [Shi94] H. Shirai, B. Drevillon, I. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994), 5590
- [Sie97] I. Sieber, private Mitteilung
- [Spe74] W.E. Spear, R.J. Loveland, A. Al-Sharbaty, J. Non-Cryst. Solids **15** (1974), 410
- [Sta77] D.L. Staebler, C.R. Wronski, Appl. Phys. Lett. **31** (1977), 292

- [Sze69] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York (1969)
- [Tor96] P. Torres, J. Meier, R. Flückiger, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah, Appl. Phys. Lett. **69/10** (1996), 1373
- [Tot96] L. Tòth, private Mitteilung
- [Tra94] M. Q. Tran, Phil. Mag. B **72/1** (1994), 35
- [Tsa89] C.C. Tsai, G.B. Anderson, R. Thompson, B. Wacker, J. Non-Cryst. Solids **114** (1989), 151
- [Tsa90] C.C. Tsai, G.B. Anderson, R. Thompson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **192** (1990), 475
- [Van83] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Sticka, A. Triska, Solar Energy Mat. **8** (1983), 191
- [Van97] M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remeš, N. Beck, M. Nesládek, J. Non-Cryst. Solids **230** Part B (1998), 967
- [Vep68] S. Veprek und V. Marecek, Solid State Elec. **11** (1968), 683
- [Vep72] S. Veprek, J. Chem. Phys. **57** (1972), 952
- [Vep81] S. Veprek, Z. Iqbal, H.R. Oswald, F.A. Sarott, J.J. Wagner, J. de Physique **C4 10/42** (1981), 251
- [Vep90] S. Veprek, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164** (1990), 39
- [Vep91] S. Veprek, F. Sarrot, M. Rückschloß, J. Non-Cryst. Solids **137&138** (1991), 733
- [Vol50] J. Volger, Phys. Rev. **110** (1950), 1023
- [War50] B.E. Warren, B.L. Averbach, J. Appl. Phys. **21** (1950), 595
- [Wea79] H.A. Weakliem, D. Redfield, J. Appl. Phys. **50/3** (1979), 1491
- [Wer94] J.H. Werner, Solid State Phenomena, **37-38** (1994), 213
- [Wil82] G. Willeke, W.E. Spear, D.I. Jones, P.G. Le Comber, Phil. Mag. B **46/2** (1982), 177
- [Wil92] G. Willeke in „Amorphous and Microcrystalline Semiconductor Devices“, Vol.1, Ed. J. Kanicki, Artech House, Norwood (1992), 55
- [Wil97] S. Will, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1997)

Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- Herrn *Dr. H. Mell* als immer ansprechbaren Diskussionspartner für die tatkräftige Unterstützung sowohl bei experimentellen Problemen als auch bei der Ausformulierung dieser Arbeit
- Frau *Dr. Sieber* vom HMI Berlin sowie *L. Tòth* aus Budapest für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen
- der Arbeitsgruppe *Wendorff* für die Bereitstellung ihres Röntgen-Goniometers
- Herrn *Prof. Ackermann* für die Übernahme des Koreferats
- und last but not least Herrn *Prof. W. Fuhs* für die Betreuung der Arbeit als Doktorvater trotz seines Umzugs nach Berlin